ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

В. Л. ЛЕВШИН

ВСТУПИТЕЛЬНОЕ СЛОВО

Товарищи!

Открываемое сегодня V Совещание по люминесценции посвящено люминесценции твердых кристаллических веществ. В 1951 г. на III Всесоюзном совещании этот раздел люминесценции рассматривался вместе со свечением молекул. Однако широкое развитие исследований процессов люминесценции кристаллофосфóров и их технических применений привело к необходимости посвятить свечению кристаллофосфóров специальное совещание. Более того, при подготовке совещания выяснилось, что число заявленных сообщений столь велико, что совещание придется проводить в двух параллельно работающих секциях.

В своем вступительном слове я кратко отмечу некоторые наиболее существенные успехи в развитии учения о кристаллофосфóрах за 5 лет, прошедших со времени прошлого Совещания.

Для приготовления фосфóров с заданными свойствами необходимы чистейшие исходные продукты; в последние годы были разработаны новые методы получения таких чистейших веществ. Особенное значение получил метод хроматографии, дающий препараты высокой чистоты. В частности, появилась возможность широкого применения в качестве активаторов чистых редкоземельных элементов.

Характеристика химического состава кристаллофосфóров еще недавно ограничивалась указанием состава исходной шихты, температуры и длительности прокаливания. Между тем, свойства фосфóров в очень сильной степени зависят и от других особенностей технологии приготовления.

В последние годы было выяснено огромное влияние атмосферы прокаливания. Оказалось, что атмосфера прокаливания изменяет состав уровней локализации электронов, длительность свечения фосфóра и предельную величину аккумулируемой им световой суммы. Были разработаны методы, позволяющие строго регулировать состав атмосферы прокаливания. Наиболее принято прокаливание в вакууме, в атмосфере нейтральных газов — азота, аргона, прокаливание в восстановительной атмосфере (водород, аммиак), в окислительной атмосфере (кислород), приводящее к появлению в решетке окислов, прокаливание в сероводороде, уничтожающее следы избыточных металлов и окисленных продуктов, и т. д.

Большое развитие получил метод приготовления кристаллофосфóров при помощи сублимации, особенно развиваемый Ф. Д. Клементом и его сотрудниками. Получаемые таким путем кристаллофосфóры обладают рядом особенностей, важных для практических целей и интересных с точки зрения изучения образования и действия кристаллофосфóров.

Истекшее пятилетие принесло также и новые данные о процессах, происходящих в шихте в момент приготовления кристаллофосфóров. В этом отношении важную роль сыграли работы проф. М. А. Константиновой, которая начала исследовать процессы кристаллообразования методами термографического анализа, уже давно применяемого в металлургии.

Термографический анализ позволил определить температуры химических и физико-химических преобразований, протекающих при термиче-

ской обработке шихты. Таким путем М. А. Константинова и ее сотрудники смогли изучить образование кристаллофосфóров, переход полиморфных соединений из одной формы в другую, установить причины неустойчивости и изменчивости некоторых типов кристаллофосфóров.

Ф. Д. Клемент рассматривает кристаллофосфóры как смешанные кристаллы, в которых активатор является одним из компонентов. Фосфóры, активируемые малыми количествами активатора, соответствуют плохо смешивающимся кристаллам. Эта точка зрения позволила Ф. Д. Клементу объяснить некоторые случаи трибогашения.

Были разработаны и вошли в употребление новые методы анализа готовой продукции. Среди них следует упомянуть метод меченых атомов, который позволяет определить изменение содержания отдельных составных частей фосфора, происходящее во время приготовления. Таким путем в лаборатории ФИАН было изучено уменьшение количества активатора при прокаливании фосфóров; оказалось, что при прокаливании фосфóров с активаторами — тяжелыми металлами изменение количества активатора в большинстве случаев не превышает 5%. Однако при образовании летучих соединений потери могут превосходить 90% (например, потери сурьмы в апатите при избытке хлора). Метод меченых атомов был применен французскими физиками Эдмондом и Маргаритой Грийо для определения загрязнения исходных препаратов медью. Метод оказался в 1000 раз чувствительнее обычного химического.

Для определения концентрации активатора получил также применение известный метод полярографического анализа, использовавшийся ранее в других областях аналитической химии.

Особое внимание физико-химиков было уделено исследованию состояния центров люминесценции и образованию уровней локализации электронов.

С точки зрения понимания образования кристаллофосфóров важную роль сыграл принцип компенсации зарядов, согласно которому вводимый ион активатора не должен изменить нейтральности кристаллов; поэтому при введении в сернистый цинк, вместо двухвалентного иона цинка, одновалентного иона меди или серебра вместе с ними должен быть введен или добавочный трехвалентный катион, например, ион Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+} или одного из редкоземельных элементов, заменяющий второй катион цинка, или одновалентный анион галоида взамен двухвалентной серы.

Элемент, вводимый для компенсации заряда, не изменяет спектра излучения основного активатора, но в некоторых случаях одновременно играет роль дополнительного активатора, дающего специфическое свечение. Согласно представлениям, развиваемым американским физиком Вильямсом, активатор и соактиватор образуют пару, действующую совместно в качестве центра свечения.

Из указанного представления об образовании центров свечения следует, что ионы активатора располагаются в большинстве случаев в узлах решетки, заменяя ионы основной решетки, причем отличие их заряда от заряда замещаемого иона компенсируется введением соактиватора.

Возможно расположение части активатора и в междуузлиях. При наличии достаточно широких пространств в междуузлиях сюда относительно легко могут проникать атомы активаторов, имеющие малый атомный радиус. В этих случаях диффузия атомарного активатора внутри кристаллофосфóра может протекать и при невысокой температуре, порядка 400—500° (Н. Риль, А. А. Черепнев).

Следует отметить результаты, полученные А. А. Бунделем, относительно активирующего действия различных элементов, а также выяснившие роль плавней при приготовлении кристаллофосфóров типа сернистого цинка. А. А. Бундель установил, что активаторами в фосфóрах типа сернистого цинка могут быть и многие металлоиды: кислород, селен, сера, теллур. Мак Киг обнаружил активацию фосфóром, а Пренер—мышьяком.

Роль плавней весьма значительна, однако она сводится главным образом к облегчению кристаллизации и сдвигу точки перехода одних кристаллических форм в другие. Так, например, А. А. Бундель показал, что кристаллофосфóры на базе сернистого цинка, активированные медью, могут быть получены и без всякого плавня при условии длительной 64-часовой прокалки шихты.

Помимо облегчения введения активатора, плавень оказывает сильное влияние на соотношение содержания кристаллических структур вюрцита и сфалерита в кристаллах сернистого цинка.

Интересен разработанный А. А. Бунделем метод введения активаторов из газовой фазы, пригодный для введения как металлов, так и металлоидов.

Согласно описанным выше представлениям, центр свечения кристаллофосфóра состоит из активатора, располагающегося в узлах решетки, причем соседние катионные и анионные узлы видоизменены таким образом, чтобы компенсировать заряд инородного активатора.

К подобной же картине строения центров свечения приводят опыты З. А. Трапезниковой, изучавшей цинк-сульфидные люминофоры, активированные ионами редкоземельных элементов. Эти фосфóры дают спектры излучения, состоящие из отдельных узких полос. Несмотря на то что редкоземельные элементы обладают хорошо защищенной электронной оболочкой, их спектры излучения сильно подвержены действию кристаллического поля. Оказалось, что введение второго редкоземельного элемента сильно изменяет соотношение интенсивностей компонент полос излучения в спектрах этих фосфóров. Отсюда следует, что редкоземельные ионы двух разных редкоземельных элементов (р. з. э.) располагаются в соседних узлах решетки.

Теоретическому расчету центров свечения в кристаллофосфóрах были посвящены работы Вильямса, которому удалось в общих чертах разъяснить структуру спектра таллия, применяемого в качестве активатора в щелочно-галоидных кристаллах.

Существенно иных взглядов на строение и положение центров свечения придерживается Л. М. Шамовский. Он развивает теорию поверхностного распределения активаторов. Согласно взглядам Л. М. Шамовского, все кристаллы люминофора разбиваются на мелкие блоки, поверхность которых служит местом расположения активатора. Ионы активатора, вставшие в узлы решетки, становятся неактивными.

Существенные результаты о строении и расположении центров излучения были получены при помощи исследования поляризации излучения П. П. Феофиловым. Он изучал поляризационные диаграммы свечения кубических кристаллов CaF_2, активированных р. з. э., и установил, что излучатели отдельных линий Eu^{+3} являются осцилляторами различных типов, причем ионы Eu^{+3} ориентированы вдоль осей третьего порядка кристалла.

Большое внимание за последние годы было обращено на изучение кинетики и энергетики свечения кристаллофосфóра, исследование природы и образования уровней локализации, изучение движения электронов и дырок в кристаллофосфóрах и исследование передачи энергии в кристаллической решетке и преобразования поглощенной энергии.

Для решения указанных проблем применялись новые методы исследования.

Особенно важную роль играла разработка предложенного советскими физиками метода термического высвечивания. Как известно, этот метод состоит в определении температур, при которых происходит максимальное излучение предварительно возбужденного фосфóра. В условиях равномерного нагревания фосфóра интенсивность излучения несколько раз проходит через относительные максимумы, что связано с термическим освобождением электронов, локализованных на все более глубоких энергетических уровнях.

Значительное усовершенствование теории, связывающей температуры максимумов свечения с энергетической глубиной уровней локализации электронов, было произведено в последнее время Ч. Б. Лущиком, И. А. Парфиановичем.

Таким образом, метод термического высвечивания дал удобный прием определения энергетического положения уровней локализации в различных фосфо́рах и их заполнения электронами. Изучение кривых термического высвечивания у фосфо́ров с различным составом, проведенное советскими и зарубежными учеными, показало, что возникновение отдельных групп локальных уровней связывается с введением в шихту фосфо́ра определенных ингредиентов.

На метод термического высвечивания первоначально возлагались очень большие надежды. Более подробные исследования показали, однако, что при помощи его нельзя получить полную характеристику состояния фосфо́ра, установить положение уровней локализации и их заполнение. Оказалось, что вследствие температурного тушения очень глубокие уровни локализации электронов при термическом высвечивании фосфо́ров могут не проявиться. С этих уровней происходят безызлучательные переходы электронов. Они исследуются другими путями. Их можно обнаружить по новой вспышке фосфо́ра после окончания его фосфоресценции, возникающей при действии на него инфракрасных лучей. Уровни, энергетически более глубокие, высвечиваются лучами с меньшей длиной волны.

Помимо непосредственного обнаружения глубоких уровней по вспышке свечения, их существование может быть замечено при помощи изучения абсорбции этих фосфо́ров, так как электроны, локализованные на глубинных уровнях, поглощают инфракрасные, а иногда более коротковолновые лучи. Добавочные спектры поглощения, возникающие в возбужденных фосфо́рах, дают возможность судить о глубинах уровней локализации и об их заполненности электронами.

Еще один путь исследований состояния кристаллофосфо́ров дают измерения их электрических свойств. Наличие в кристаллофосфо́ре локализованных электронов изменяет его диэлектрическую постоянную. При оптическом освобождении электронов с локальных уровней происходит увеличение электропроводности. Таким образом, изучение изменения электрических свойств фосфо́ров при освещении также может применяться для определения величин аккумулированных фосфо́ром светосумм и их распределения.

Целесообразность применения различных методов проистекает из того, что они отнюдь не эквивалентны, а взаимно дополняют один другой. Так, методы исследования абсорбции и диэлектрической постоянной связаны с наличием электронов на уровнях локализации.

Яркость вспышки и увеличение электропроводности также связаны с общим количеством локализованных электронов, однако они вызываются электронами, уже покинувшими уровни локализации в результате действия на фосфо́ры стимулирующего света.

Наконец, кривые термического высвечивания указывают на количество электронов, имевшихся в возбужденном фосфо́ре на различных уровнях локализации, однако они не полностью определяют сумму этих электронов, так как часть освобождаемых электронов может рекомбинировать безызлучательным путем. Совокупность описанных методов в принципе позволяет довольно полно исследовать состояние возбужденного фосфо́ра.

Как известно, важной характеристикой фосфо́ров является ход затухания и разгорания фосфоресценции. До последнего времени интервал длительностей $10^{-6} \div 10^{-7}$ сек представлял особые трудности для экспериментаторов. Н. А. Толстой с сотрудниками разработали приборы, позволившие с легкостью исследовать и эту, ранее недоступную, область. Уже исследованы платино-синеродистые соединения, закись меди и др.

При помощи новых приборов удается исследовать не только люминесценцию, но и фотопроводимость. Для изучения свечений с длительностью 10^{-9}—10^{-10} сек. А. М. Бонч-Бруевич с сотрудниками построил новый весьма совершенный флуорометр.

Перейду к описанию некоторых результатов, полученных в области исследования кристаллофосфóров.

В последние годы было сделано большое количество работ, посвященных выяснению природы отдельных уровней локализации (Бьюб, Хоогенстраатен, Н. В. Жукова, В. Ф. Туницкая и др.). Так, например, при исследовании цинксульфидных фосфóров, активированных медью и кобальтом, были обнаружены уровни, принадлежащие активаторам: цинку, меди, кобальту. Эти уровни отличаются один от другого возрастающей глубиной. Кроме того, были отмечены и уровни, соответствующие анионам: кислороду, сере и их комбинациям с атомами активатора.

Обычно каждый из вводимых вновь активаторов образует особую систему уровней. В некоторых случаях можно, однако, предположить, что второй активатор располагается поблизости от первого, резко изменяя положение прежних уровней локализации, а иногда и аккумуляционную способность фосфóра.

Уже одно то обстоятельство, что уровни локализации электронов зависят от введения активаторов, показывает, что центр излучения — активатор в то же время может создать и центр локализации электронов.

Наблюдаются случаи, когда в двухактиваторных фосфóрах электроны, локализованные на уровнях, созданных одним из активаторов, рекомбинируют только с этим активатором. Роль полосы проводимости в этих случаях становится неясной.

Таково, по-видимому, свечение Mn при термическом высвечивании третьей глубокой системы уровней Mn в ZnS-Mn-фосфóрах и т. д.

Уже давно выявлялась разница в поведении электронов, которые освобождаются оптическим путем, т. е. при поглощении света, от электронов термических, освобождаемых вследствие тепловых соударений. Первые электроны обладают большой энергией, вторые — значительно меньшей. Как показывают опыты, оптические электроны нередко претерпевают повторные локализации, термические электроны, наоборот, после освобождения с уровней захвата обычно сразу рекомбинируют. Подобные же результаты с рядом других фосфóров, доказывающие малую способность тепловых электронов к повторным локализациям, были получены Н.В. Жуковой, а затем В. Ф. Туницкой и мной. Этим вопросам были посвящены работы В. В. Антонова-Романовского. Сюй Сюй-юном в Лаборатории люминесценции ФИАН были проведены определения отношений эффективных сечений уровней захвата и уровней рекомбинации для ZnS-Cu, Co-фосфóра, прокаленного в атмосфере азота для этого фосфóра, имеющего только две системы уровней локализации, было показано, что для термических электронов вероятность повторной локализации в десятки раз меньше вероятности рекомбинации.

Обычные представления о движении электронов в полосе проводимости в последнее время существенно дополняются рассмотрением движения дырок в валентной полосе.

Соответствующие теоретические представления были развиты в последнее время для объяснения явлений тушения в ZnS-Cu, Co-фосфóрах В. В. Антоновым-Романовским и Л. А. Винокуровым, М. В. Фоком и др.

Большое внимание было уделено вопросу об изучении движения энергии в кристаллической решетке. За истекшие годы было проведено несколько исследований, указывающих на сильное взаимодействие активаторов, входящих в решетку. Таковы, например, пáры европия и самария, марганца и висмута и ряда других взаимодействующих элементов. Световая энергия поглощается одним из центров, а затем тем или иным путем пере-

дается на второй центр. Вследствие передачи энергии происходит усиление спектра основного активатора. Коэффициент трансформации зависит от свойств активаторов и их взаимного расстояния.

Особый интерес представляет передача энергии в кристаллах-сцинтилляторах при возбуждении их быстрыми частицами. Здесь поглощение происходит в основной решетке. Тем не менее, как показали Л. М. Беляев, М. Д. Галанин, З. Л. Моргенштерн, передача энергии к центрам происходит с большой эффективностью на расстояния в несколько десятков постоянных решетки.

Особый интерес вызывает в последнее время так называемая экситонная передача энергии. Я. И. Френкель показал, что решетка кристалла, поглотив энергию, может прийти в возбужденное состояние, не отдавая электрона в полосу проводимости. Поскольку электрон при экситонном возбуждении не переходит в полосу проводимости, экситонное возбуждение не сопровождается проявлением фотопроводимости. Однако место возбуждения может передвигаться в кристаллофосфо́ре. Дойдя до центров излучения, экситон может передать им свою энергию.

Поглощение, приводящее к появлению экситонов, является дискретным; соответствующие спектры поглощения, полученные при водородных и гелиевых температурах, состоят из отдельных узких полос, образующих серии. Подобные спектры поглощения наблюдались Е. Ф. Гроссом и некоторыми зарубежными авторами.

Еще ранее такие же узкие полосы поглощения были обнаружены А. Н. Коханенко у сублимированных галоидных солей, однако происхождение их было интерпретировано иначе.

Выход свечения кристаллофосфо́ров, как известно, в большинстве случаев значительно меньше единицы. Уменьшению выхода способствуют различные процессы тушения: неактивное поглощение кристаллической решетки, поглощение локализованных электронов, часто приводящее к безызлучательным переходам, разные виды температурного тушения и т.д.

В последнее время вопросами выхода фосфо́ров много занимались М. Н. Аленцев, который показал, что в принципе закон Вавилова о связи выхода люминесценции с длиной волны возбуждающего света справедлив и для кристаллофосфо́ров. Однако в случае кристаллофосфо́ров имеются существенные усложнения. Прежде всего, характер поглощения у кристаллофосфо́ров может быть существенно различным для разных участков возбуждающего света: поглощение в основной решетке, поглощение на дефектах решетки, поглощение активатором, экситонное поглощение и т. д. Естественно, что каждому из этих специфических видов возбуждения соответствует особая кинетика процесса, что может вызывать изменение выхода.

Иногда выход изменяется также высвечивающим действием возбуждающего света. В этих случаях изучение выхода следует вести при малых интенсивностях возбуждающего света, при которых последний не оказывает заметного высвечивающего действия. В. В. Антонов-Романовский указал, что при высвечивающем действии возбуждающего света выход, естественно, должен уменьшаться, так как каждый освобождаемый электрон требует затраты по крайней мере двух квантов энергии, а именно — кванта при первоначальном возбуждении и кванта при освобождении с уровней локализации.

Обычно считается, что свечение кристаллофосфо́ров при условии неизменности возбуждения и отсутствия химического изменения фосфо́ра не зависит от среды, в которой производится возбуждение. Между тем, это далеко не так. А. Н. Теренин и К. В. Таганцев на примере окиси цинка и других люминофоров показали, что адсорбция поверхностью кристалла из окружающей среды электроотрицательных молекул приводит к обратимому изменению люминесцентной способности окиси цинка. Наблюдаемые явления объясняются уменьшением скорости рекомбина-

ции, вызываемым захватом электрона адсорбированными электроотрицательными молекулами. Эти опыты интересны не только с теоретической точки зрения, но и с точки зрения практики.

В заключение я хотел бы дать некоторую общую картину процесса затухания фосфо́ра, вытекающую из сопоставления кривых затухания и кривых термического высвечивания фосфо́ров.

При начале действия на фосфо́ры возбуждающего света происходит отрыв электронов от кристаллической решетки или от атомов активатора; электроны направляются в полосу проводимости и оттуда локализуются на уровнях прилипания различной глубины. Мы исключаем пока из рассмотрения случай экситонного возбуждения, имеющий свои специфические особенности. Заполнение уровней различных глубин происходит в обычных случаях неравномерно. Заполнению мелких уровней препятствует их быстрое освобождение термическим путем. Поэтому в большинстве случаев сначала заполняются глубокие уровни, и лишь при больших интенсивностях можно достигнуть также значительного заполнения мелких уровней.

Однако при импульсном возбуждении иногда можно наблюдать и обратную картину: при низких температурах в условиях, исключающих возможность термического освобождения электронов, мелкие уровни могут заполняться раньше глубинных. Таким образом, скорость и порядок заполнения зависят также от природы уровней и условий возбуждения.

После прекращения возбуждения происходит быстрое высвечивание всех электронов, уровни которых соответствуют максимумам кривых термического высвечивания, лежащим ниже температуры опыта. Поэтому в начале фосфоресценции происходит чрезвычайно быстрый спад яркости свечения фосфо́ров, соответствующий освобождению электронов с нескольких систем самых мелких уровней; затем начинается высвобождение уровней большей глубины, причем высвобождение каждой из систем уровней в принципе происходит по экспоненциальному закону, поскольку повторные локализации термических электронов — сравнительно редкое явление. Однако вследствие наличия широкого разброса уровней локализации по глубине одновременно освобождаются уровни широкого энергетического диапазона, чем и обусловлен неэкспоненциальный ход затухания. По мере затухания свечения роль глубоких уровней все возрастает, ход затухания резко замедляется, так как термическое освобождение глубоких уровней при комнатной температуре происходит крайне медленно.

Перейду к краткому перечню некоторых новых типов фосфо́ров, разработанных в последнее время.

Прежде всего необходимо отметить, что в последние два года особенно большое внимание было обращено на применение электролюминесценции. Само явление электролюминесценции далеко не ново. Отдельные виды электролюминесценции были открыты О. В. Лосевым, Гудденом и Полем и Ж. Дестрио. Последний занимается изучением этого процесса в течение уже более 20 лет. Однако за последние два года наметилась возможность практического использования электролюминесценции, в связи с чем чрезвычайно возросло число работ, посвященных ее изучению.

Этому явлению будет посвящено специальное заседание. Мне следует лишь напомнить, что фосфо́ры, дающие электролюминесценцию, а также электрофотолюминесценцию, должны обладать специфическими свойствами. Несколько типов таких кристаллофосфо́ров были разработаны за рубежом и у нас в Союзе.

За истекшие годы было получено также несколько новых типов ламповых люминофоров. Здесь следует отметить люминофоры, исправляющие красную часть спектра излучения люминесцентных ламп, например, двухактиваторный фосфат кальция. Для исправления цвета свечения ламп с. в. д., применяемых для уличного освещения, разработаны новые фосфо́ры: арсенаты, германаты и литий-стронций-барий силикат с церием и марганцем, обладающие сильным излучением в красной области.

Наконец, очень большой сдвиг имеется в получении составов постоянного действия с совершенно новым способом активации. До последнего времени в качестве радиоактивного возбудителя свечения фосфóров применялись α-излучатели: радий, радиоторий, мезоторий. В последнее время у нас и в зарубежной практике для этой цели стали применяться радиоактивные β-излучатели. Последние имеют ряд преимуществ: β-излучение не разрушает сернистого цинка, вследствие чего новые составы обладают бóльшим сроком службы и могут быть очень яркими. Были разработаны вспышечные фосфóры для целей дозиметрии жестких лучей и радиоактивных препаратов.

Несмотря на отмеченный мною большой прогресс в области учения о кристаллофосфóрах, многие вопросы остаются по-прежнему еще не разрешенными и нуждаются в дальнейшем изучении. Наше совещание, надо надеяться, внесет свой вклад в решение этих вопросов.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

XXI, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

Ф. Д. КЛЕМЕНТ

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ СУБЛИМАТ-ФОСФО́РОВ И МЕТОДАХ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ *

В докладе подводятся итоги работы руководимой автором лаборатории над сублимат-фосфо́рами, приводятся некоторые новые данные как о методах изготовления, так и о свойствах сублимат-фосфо́ров и дается общая характеристика этого класса кристаллофосфо́ров.

Доклад содержит: историческую справку о развитии работ по сублимат-фосфо́рам, характеристику структурно-технических особенностей сублимат-фосфо́ров (ничтожная толщина слоев, высокая разрешающая способность, очень малое рассеяние) и связанных с ними технических применений (определение коэффициентов и спектров поглощения, получение многослойных и многоцветных экранов, регулировка кристаллической структуры), характеристику значения методики сублимации для изучения процессов возникновения и совершенствования методов изготовления кристаллофосфо́ров вообще (в результате установления связи между температурными условиями возникновения и кристаллохимическими параметрами компонентов фосфо́ра и детального рассмотрения диффузионного механизма возникновения фосфо́ров), изложение фактов влияния газовой среды на процессы возникновения сублимат-фосфо́ров и попытку интерпретации механизма этого влияния.

Тартуский гос. университет

---

* Подробная статья опубликована в «Оптике и спектроскопии», 1, 571 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

В. В. АНТОНОВ-РОМАНОВСКИЙ

НОВЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ В ОБЛАСТИ ИССЛЕДОВАНИЯ ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ

Изучение люминесценции кристаллофосфóров за истекшие 5 лет с момента III Всесоюзного совещания по люминесценции характеризуется рядом достижений как в области эксперимента, так и теории.

Остановимся на наиболее важных результатах, полученных за рубежом и у нас, в Советском Союзе. С точки зрения понимания природы происходящих в кристаллофосфóрах явлений можно выделить три основных направления исследований: изучение природы центров свечения и захвата, кинетики и энергетического баланса.

По вопросу о природе центров свечения следует в первую очередь отметить достижения Вильямса [1]. Впервые для случая фосфóра KCl-Tl были рассчитаны имеющие вид широких полос спектры активаторного поглощения и излучения. Полученные результаты оказались в хорошем согласии с опытом. Можно поэтому утверждать, что центр свечения в фосфóре KCl-Tl — это ион Tl^+, расположенный в катионном узле и возмущенный полем соседних ионов решетки.

В настоящее время такого рода работы проводятся и у нас Адамовым, Петрашень и Потехиной в Ленинградском университете и Кривоглазом в Киеве. Пекаром, а затем Кривоглазом [2] была исследована в общем виде форма и ее температурная зависимость полос поглощения и люминесценции примесных центров. Результаты теории согласуются с опытными данными.

Что касается экспериментальных исследований центров люминесценции, то можно указать следующие наиболее существенные результаты.

Хорошо известно, что введение в основную решетку фосфóра активатора приводит часто к образованию также и электронных ловушек. Можно, по-видимому, отождествить эти ловушки с самими центрами свечения, как это было, например, уже давно показано в совместной работе Левшина, Моргенштерн, Трапезниковой и моей [3] для фосфóров SrS-Ce, Sm и SrS-Eu, Sm, а позже Лущиком [4] для фосфóра KCl-Tl. С другой стороны, известны случаи [5], когда центры захвата, захватившие электрон, могут сами стать центрами люминесценции. Таким образом, стирается грань между центрами свечения и центрами захвата.

Уже тот факт, что дополнительное поглощение, которое возникает в результате возбуждения, имеет, как правило, структуру, указывает на то, что электронные и дырочные ловушки, так же как и центры свечения, обладают уровнем возбуждения. В щелочно-галоидных кристаллах (об этом будет доложено на настоящем Совещании в работах, выполненных в Тарту) возможно оценить энергетическое расстояние от нижнего края свободной зоны до уровня возбуждения ловушки, захватившей электрон, интересным способом, отличающимся от способа, который в свое время был применен в лаборатории Поля в случае F-центров.

Другое важное направление в области исследования природы центров свечения — это исследования, посвященные определению валентного состояния активатора и структуры центров свечения (ближайшего окружения активатора). Сущность этого направления — в исследовании химической

природы центров свечения, а также и центров захвата. Своеобразие химической реакции, приводящей к образованию фосфóра, состоит в том, что она происходит чаще всего при высокой температуре, когда при этом принимают участие и вакантные анионные и катионные узлы. При истолковании результатов опыта многие авторы успешно пользуются принципом компенсации [6, 7] или даже микрокомпенсации зарядов, и в меньшей степени принципом микрокомпенсации объемов [7].

В этом направлении большое значение имеют работы школы Крёгера [8], в которых связывается химическое состояние центров свечения и захвата с электрическими и оптическими свойствами фосфóра. Расчет количества различных донорных и акцепторных уровней производится термодинамически. Было получено удовлетворительное согласие между расчетными и опытными данными (при расчете делалось предположение, что равновесное состояние фосфóра, которое имело место при высокой температуре, замораживалось при быстром охлаждении).

В последнее время при исследовании природы центров свечения стали применяться весьма мощный, в принципе, метод парамагнитного резонанса и измерения магнитной восприимчивости, позволяющие в ряде случаев определять валентное состояние активатора, соактиватора и т. д. (об этом будет доложено на настоящем Совещании).

Можно отметить направление, которое (при умелом подходе) представляется многообещающим, а именно, использование новых (кроме известного метода меченых атомов) возможностей исследования природы центров свечения при помощи частиц высокой энергии и искусственной радиоактивности. Так, например, быстрые нейтроны могут перемещать в люминофорных основаниях ионы из узлов решетки в междуузлия, что позволяет при проведении соответствующих исследований делать некоторые определенные заключения о природе центров свечения чистых, т. е. не содержащих примесей, кристаллических веществ [9].

Другая возможность — создание чужеродных люминесцирующих центров — следует из выступления Вильямса [10] по докладу Грийо на международной конференции по люминесценции в Бристоле, состоявшейся в апреле 1954 г. Вильямс указывает, что Пренер для выяснения спорной природы активатора в фосфóре ZnS-Cu приготовил чистый ZnS, содержавший $10^{-3}\%_{\text{мол}}$ радиоактивного изотопа Zn^{65}. Последний вследствие K-захвата, период которого равен 240 дням, переходит в Cu. Так как при этой ядерной реакции энергия отдачи недостаточна для смещения иона Cu^{+}, то он остается в катионном узле. К сожалению, авторы такого рода интересных начинаний не делают тех заключений и дополнительных опытов, которые можно было бы сделать для более полного выяснения природы центров свечения.

Можно указать на два направления в исследовании природы центров свечения, которые развиваются главным образом в Советском Союзе: первое, начатое Вавиловым, основано на том, что люминесценция элементарных излучателей поляризована и по поляризации люминесценции можно судить о природе элементарных излучателей (электрический или магнитный диполь, квадруполь и т. д.) и что, в случае кристаллов кубической симметрии, можно судить и об ориентации в них анизотропных центров свечения, как это показано в интересной, доложенной на предыдущем IV Совещании, работе Феофилова; второе связано с использованием в качестве активаторов редкоземельных элементов, линейчатый спектр люминесценции которых весьма чувствительным образом зависит от окружения активатора (соответствующие результаты изложены Трапезниковой, Трофимовым и Феофиловым).

Каждый из упомянутых выше методов выяснения природы центров свечения имеет свои преимущества и недостатки.

Метод теоретического расчета центра свечения или захвата, по-видимому, ввиду сложности вычислений применим пока только к простейшим

системам, к центрам свечения фосфóров типа KCl-Tl, к F-центрам в щелочных галоидах. С другой стороны, в случае согласия теоретических результатов с экспериментальными можно считать правильными предпосылки о природе центра свечения, положенные в основу расчета.

В более сложных случаях, когда теоретический расчет представляется затруднительным, можно говорить лишь о структуре центра свечения или захвата, т. е. о тех элементарных образованиях, из которых он состоит. Сложный центр возникает, например, тогда, когда валентное состояние активатора таково, что оно нарушает нейтральность решетки. В силу принципа компенсации заряда, или, точнее, принципа микрокомпенсации заряда, рядом с активатором должен встраиваться в решетку соактиватор, роль которого могут иногда выполнять и вакантные узлы решетки. Метод парамагнитного резонанса, особенно при использовании низких температур, может оказаться в ряде случаев решающим в определении валентного состояния введенных примесей. Если центр асимметричен, то поляризационным методом можно определить его ориентацию.

Другие методы также могут внести свой вклад при решении этой проблемы. По-видимому, только сочетание всех методов может дать однозначный ответ на вопрос о структуре того или иного центра. Пока этого еще нет, и, может быть, именно поэтому мы имеем к настоящему времени такие горячие споры по вопросу о природе центров свечения даже для такого классического фосфóра, как ZnS-Cu.

В заключение хотелось бы сделать несколько замечаний по проблеме природы центров свечения.

Известно [3], что в щелочноземельных фосфóрах с двумя редкоземельными активаторами, например, Ce и Sm, последние располагаются рядом. Можно представить себе следующую причину этого. Ce и Sm входят в двухвалентную решетку в трехвалентном состоянии. В силу принципа компенсации заряда в отсутствие соактиватора на каждые введенные два иона редкоземельных элементов должен возникать один валентный катионный узел. В силу же принципа микрокомпенсации заряда вакантный узел с двумя редкоземельными ионами должны находиться рядом.

В свое время Прингсхейм [11] высказал предположение, что при возбуждении фосфóров (например, щелочноземельных) с трехвалентным редкоземельным активатором, который обозначим через A_p^{3+}, последний не может дополнительно ионизоваться (слишком уж велика обычно энергия ионизации трехвалентного иона редкоземельного элемента). Ионизуется (дополнительно) только рядом расположенный возмущенный ион серы. Поэтому рекомбинация происходит рядом, но вне центров свечения, которые только флуоресцируют за счет энергии, выделяющейся при этой рекомбинации. Метод парамагнитного резонанса как количественный метод может решить этот вопрос. Если редкоземельный элемент способен дополнительно ионизоваться, то в результате возбуждения концентрация A_p^{3+} должна уменьшаться, при этом следует ожидать возникновения некоторого количества центров A_p^{4+}, что может быть выявлено методом парамагнитного резонанса. Если при этом A_p^{3+} в состоянии захватить электрон, то ионы A_p^{2+} также могут быть обнаружены.

Хотя метод определения природы элементарных излучателей и их ориентировки в случае анизотропии центров свечения был применен с успехом лишь для флуоресценции, он может быть использован и для рекомбинационной люминесценции, если энергия возбуждения поглощается непосредственно самим центром и нет передачи энергии от одного центра к другому (через нижнюю зону или резонансным путем).

И последнее замечание: еще совершенно не ясна природа так называемого «краевого излучения», присущего чистым основаниям и проявляющегося при низких температурах (об этом говорится в докладе Архангельской и Феофилова).

Таким образом, можно отметить, что исследования природы центров свечения пока только подошли к той стадии, когда начали получаться определенные результаты. Это является залогом того, что в ближайшие годы наступит расцвет этой области, которую, пожалуй, можно назвать центральной проблемой люминесценции кристаллофосфóров, поскольку в ней исследуются как раз те образования, в которых и разыгрывается самый процесс свечения.

Перейдем теперь к кинетике и энергетическому балансу в фосфóрах.

Следует указать, что первые количественные исследования фосфоресценции начались с кинетики, когда во второй половине прошлого века Э. Беккерелем были изобретен фосфороскоп и стали применять фотометрию для исследования кривых затухания.

Рекомбинационная кинетика, как известно, определяется концентрационными факторами, глубинами ловушек (электронных и дырочных) и эффективными сечениями захвата и рекомбинации. Если концентрационные факторы — концентрация N активатора, концентрация n ионизованных центров или локализованных электронов, а в некоторых случаях и концентрация ν ловушек могли быть оценены, хотя и очень грубо, а метод термовысвечивания позволял определять глубину ε электронных ловушек, то для эффективных сечений рекомбинации σ_0 и захвата σ или, вернéй, их отношения σ_0/σ, которое обычно только и играет роль в кинетике, количественная сторона вопроса оставалась до последнего времени неясной.

Исследования Сюй Сюй-юна [12], проведенные в ФИАН с фосфóром ZnS-Cu, Co, показали, что для тепловых электронов при комнатной температуре $\frac{\sigma_0}{\sigma} \approx 100$, а для оптических — $\frac{\sigma_0}{\sigma} \approx 1$, что находится в соответствии с диффузионной теорией фосфоресценции [13] в предположении, что ионизованный центр свечения носит избыточный положительный заряд, а ловушка в этом смысле нейтральна.

Аникина [14], работая для фосфóров SrS-Eu, Sm другим методом, получила также, что для оптических электронов $\frac{\sigma_0}{\sigma} \approx 1$. Щукиным [15], однако, было получено для фосфóра KCl-Tl для термических электронов значительно меньшее значение $\frac{\sigma_0}{\sigma}$, а именно, $\frac{\sigma_0}{\sigma} \approx 10$. Это расхождение было объяснено тем, что электрон локализуется не на пустом анионном узле (избыточный положительный заряд), а на паре соседних вакансий (катионной и анионной), являющейся как бы диполем, и которая оказывается более устойчивым образованием, чем простая вакансия (теоретический подсчет дает в этом случае $\frac{\sigma_0}{\sigma} \approx 10$). После захвата электрона пара быстро диссоциирует на катионную вакансию и обычный дебуровский F-центр. Эффективные сечения определялись также Лущиком (и др.) методом термического обесцвечивания, о чем будет доложено на настоящем Совещании. Этим самым создана база для перехода от феноменологической кинетики к количественной теории. Одновременно кладется предел произволу в выборе значений для величины σ_0/σ [16].

В кинетике фосфоресценции имеют значение не только величины σ_0 и σ, но и произведения $\sigma_0 n$ и $\sigma\nu$, имеющие соответственно смысл величин, пропорциональных суммарной вероятности рекомбинации и захвата. Неясность, имевшая место в течение ряда лет по вопросу о том, что больше — вероятность (суммарная) рекомбинации или повторного захвата, т. е. отношение $\sigma_0 n/\sigma\nu$ больше единицы или нет, — может быть теперь устранена путем осуществления прямых измерений этого отношения. Спор по этому вопросу в настоящий момент становится поэтому беспредметным. Имеющиеся экспериментальные данные для термических электронов показывают, например, что, как правило, для цинк-сульфидных фосфóров

$\frac{\sigma_0 n}{\sigma\nu} < 1$ [17], а для щелочно-галоидных фосфóров (если только возбуждение не очень мало) $\frac{\sigma_0 n}{\sigma\nu} > 1$ (об этом будет доложено на настоящем Совещании).

Следует указать, что, в отличие от родственной области полупроводников, «дырка» стала в кинетике фосфоресценции полноправным по отношению к электрону партнером значительно позже. Некоторое неравноправие осталось в том смысле, что обычно излучение связывают с рекомбинацией свободных электронов с ионизованными центрами, а рекомбинацию свободных дырок с локализованными электронами считают приводящей к безызлучательным переходам, или, в крайнем случае, к ионизации центров свечения. Однако в последнее время появились экспериментальные доказательства того, что и рекомбинация свободных дырок с электронами, находящимися на основном уровне активатора, может привести к излучению (теоретически такая возможность представляется тривиальной). В случае фосфóра ZnS-Sm, Cu Трапезниковой и нами было показано, что спектр свечения Sm^{3+} состоит из двух групп линий, одна из которых, как и зеленая полоса свечения Cu, обусловлена, по всей вероятности, рекомбинацией тепловых электронов, а другая — дырок [18]*.

Имеются новые результаты в области методики определения энергии локализации электрона и дырок. За последнее время Лущиком**, наряду с методом термического высвечивания, был развит не менее, а в ряде случаев и более эффективный и наглядный метод термического обесцвечивания. Особо интересные результаты могут быть получены при одновременном применении обоих этих методов. При этом решаются вопросы не только определения глубины электронных ловушек, но и кинетики и природы этих ловушек. Например, открывается возможность разделения спектра дополнительного поглощения, возникающего при возбуждении, на две части: обусловленную электронами и обусловленную дырками. Точно так же могут решаться вопросы повторного захвата и т. п.

Недавно Богуном и Леппером, независимо друг от друга, было открыто новое явление [19]: была обнаружена тесная связь между ходом термоэмиссии и ходом кривой термического высвечивания***. Оказалось, что при равномерном нагревании фосфóра пики термоэмиссии соответствуют пикам термовысвечивания. Это указывает на то, что термоэмиссия обусловлена электронами, находящимися в зоне проводимости. Это явление (как отмечено Лущиком) может быть использовано в сочетании с методом термообесцвечивания для определения природы пиков дополнительного поглощения, т. е. являются ли они электронными или дырочными, так как дырки не могут вызывать термоэмиссию.

Некоторые новые результаты были получены также и в такой классической области фосфоресценции, как кинетика затухания. Элиашберг [21] показал, что количественный расчет затухания фосфóра с двумя уровнями захвата приводит к кривым спада яркости во времени, вид которых, особенно вначале, резко отличается от гиперболы второго порядка, а подчас весьма своеобразен. Например, кривые затухания при одинаковом относительном заполнении ловушек, но различном абсолютном, могут сначала сближаться, а потом расходиться (!), чтобы затем снова сблизиться (эти результаты будут доложены на настоящем Совещании).

Перейдем теперь к рассмотрению вопроса об энергетическом балансе. В случае фосфоресценции этот вопрос представляется сложным. Причина кроется в том, что при рекомбинационной люминесценции выход q, как правило, зависит от интенсивности E возбуждающего света, т. е. не яв-

* См. статью Трапезниковой в Изв. АН СССР, **21**, *5* (1957).

** См. статью Лущика в настоящем номере журнала, стр. 504.

*** Так же как в свое время Гарлик [20] установил связь между ходом кривой термического высвечивания и кривой электропроводимости при нагревании возбужденного фосфóра.

ляется больше константой вещества. Отсюда, как следствие, более сложная, чем в случае флуоресценции, спектральная зависимость выхода q.

Для фосфо́ра ZnS-Cu Аленцевым, Винокуровым, нами [22] было показано, что выход q при средних E постоянен ($q = q_0 = \text{const}$), имеет наибольшее значение («плато») и спадает в обе стороны от «плато». Падение q в сторону малых E было объяснено внешним тушением, а в сторону больших E — высвечивающим действием возбуждающего света.

Аналогичные исследования, проведенные Винокуровым и нами с фосфором ZnS-Cu, Co при различных температурах [23], привели к заключению, что снижение выхода в результате введения Co в фосфо́р ZnS-Cu обусловлено тем, что Co создает глубокие электронные ловушки. Это, в свою очередь, вследствие уменьшения вероятности термического выброса локализованных электронов, приводит к относительному увеличению числа безызлучательных рекомбинаций с ними свободных дырок. Показано, что в области «плато» кинетика дырок, как и электронов, следует простой схеме бимолекулярной реакции. Попутно оказалось возможным примерно оценить также и величины энергии локализации электронов и дырок.

Наличие «плато» указывает, что в этой области, в которой отсутствуют дополнительные факторы, снижающие выход, величина выхода $q = q_0$ может считаться константой вещества. Аленцевым было использовано это обстоятельство и определена зависимость q_0 от длины волны возбуждающего света для фосфо́ра ZnS-Cu и иным способом (при помощи экстраполяции) для фосфо́ра ZnS [24] (эти результаты будут доложены на настоящем Совещании). Оказалось, что в этом случае спектральная зависимость q относительно проста и поддается интерпретации. В частности, можно заключить, что справедлив закон спектральной зависимости выхода, установленный Вавиловым для флуоресценции. Такой результат для случая фосфоресценции представляется нетривиальным.

В самое последнее время Винокурову и Фоку [25] удалось показать для фосфо́ров ZnS-Cu и ZnS-Cu, Co, что некоторые закономерности снижения выхода при уменьшении интенсивности возбуждающего света могут быть объяснены на основе механизма внешнего тушения. Последнее отличается от обычно принятого тем, что учитывается возможность повторного захвата дырки. Тушение фосфоресценции инфракрасным светом фосфо́ров ZnS-Cu, Co и ZnS-Cu, Ni также укладывается в эту схему (это будет доложено на настоящем совещании).

Эти результаты, хотя и не являются всеобщими, так как было исследовано небольшое число фосфо́ров одного только типа (цинк-сульфидного), а в других фосфо́рах могут быть и другие причины снижения выхода свечения, все же представляют интерес в том отношении, что найдены некоторые пути подхода к решению вопроса об энергетическом балансе в фосфо́рах.

С вопросом выхода тесно связан вопрос сенсибилизации свечения, когда энергия, поглощаемая вне центра люминесценции, все же передается последнему. Наиболее распространенный случай сенсибилизированной люминесценции наблюдается тогда, когда возбуждающая энергия поглощается основным веществом фосфо́ра. В связи с этим можно упомянуть результаты, полученные Щукиным [26], о которых следует рассказать несколько подробнее. Хотя Щукиным было проведено сравнение фотовозбуждения фосфо́ра KCl-Tl в полосе поглощения активатора с возбуждением γ- и рентгеновыми лучами, но такое жесткое возбуждение сходно по своей сущности с возбуждением коротковолновыми ультрафиолетовыми лучами, поскольку во всех этих случаях возбуждающая энергия поглощается основным веществом.

Квантовый выход q рекомбинационной люминесценции можно представить в виде произведения $q = \eta \cdot \rho$, где η — эффективность ионизации вещества фосфо́ра (отношение числа актов ионизации к числу всех поглощенных квантов), а ρ — эффективность излучения иона Tl^+ при ре-

комбинации электронов, т. е. отношение числа излученных квантов $n_{кв}$ к числу электронов $n_{эл} = \Delta n_A + \Delta n_s$, вступивших за то же время в рекомбинацию как с ионизованными центрами свечения (Δn_A), так и с дырками в основном веществе (Δn_s). Поэтому ρ характеризует потери, происходящие в фосфóре после ионизации.

Щукиным исследовалась как раз величина ρ. Для ρ в отсутствие сенсибилизации можно написать:

$$\rho = \frac{n_{кв}}{n_{эл}} = \frac{\alpha \Delta n_A}{\Delta n_A + \Delta n_s} = \frac{\alpha}{1 + \frac{\Delta n_s}{\Delta n_A}},$$

где α — вероятность излучательных переходов в центре люминесценции. Так как наиболее глубокие уровни захвата в KCl-Tl — это F-уровни, то после длительной выдержки в темноте задача оценки ρ сводится к нахождению отношения числа излученных квантов к числу разрушенных F-центров, количество которых может быть определено из абсорбционных измерений.

При фотовозбуждении в полосе поглощения активатора было получено, что

$$\rho^{фот} \approx 0{,}4.$$

Так как при этом поглощением в основном веществе можно пренебречь и дырки не уходят с уровня активатора, то $\frac{\Delta n_s}{\Delta n_A} \ll 1$, и тогда получаем, что вероятность излучательных переходов в центре люминесценции $\alpha \approx \rho^{фот} \approx 0{,}4$.

Для случаев возбуждения γ- и рентгеновыми лучами были получены меньшие значения выхода:

$$\rho^{\gamma} \approx 0{,}16 \text{ и } \rho^{r} \approx 0{,}1.$$

Однако, исходя из того, что γ- и рентгеновы лучи не обладают избирательным поглощением и что концентрация активатора мала, можно было ожидать, что $\left(\frac{\Delta n_s}{\Delta n_A}\right)_{теор} \approx 10^4$ и тогда

$$\rho^{\gamma}_{теор} \approx \rho^{r}_{теор} \approx 4 \cdot 10^{-5}.$$

Расхождение между экспериментальными и теоретическими значениями выхода ρ указывает на наличие процесса сенсибилизации.

Мыслимы два случая сенсибилизации: первый охватывает такие процессы, которые связаны с уменьшением отношения $\Delta n_s/\Delta n_A$ по сравнению с его теоретическим значением $\sim 10^4$, т. е. в результате сенсибилизации происходит усиленная ионизация центров свечения (Δn_A возрастает за счет уменьшения Δn_s), второй не связан с изменением отношения $\Delta n_s/\Delta n_A$. Передача энергии активатору происходит не в момент возбуждения фосфóра, а после, когда выделяющаяся при рекомбинации освобожденного F-электрона с дыркой энергия передается резонансным путем иону Tl^+, что приводит к флуоресценции иона Tl^+. Опыт позволил решить, какой из двух случаев является преобладающим.

Оказалось возможным произвести непосредственную оценку $\Delta n_s/\Delta n_A$ благодаря обнаруженному уменьшению в результате возбуждения активаторного поглощения. Было получено таким образом, что $\frac{\Delta n_s}{\Delta n_A} \approx 0{,}4$. Из формулы

$$\rho = \frac{\alpha}{1 + \frac{\Delta n_s}{\Delta n_A}},$$

справедливой для первого случая сенсибилизации, находим, что при $\rho^{\gamma} \approx 0{,}16$ и $\rho^{r} \approx 0{,}1$ в среднем $\frac{\Delta n_s}{\Delta n_A} \approx 2$.

Для второго случая, как указывалось, должно быть $\frac{\Delta n_s}{\Delta n_A} \approx 10^4$. Сравнение этих двух результатов показывает, что в действительности реализуется первый случай.

Рассмотренные результаты указывают на значительный прогресс в области кинетики фосфоресценции и связанного с ней вопроса выхода свечения. Это было обусловлено рядом причин: ростом практических применений люминофоров, четкой постановкой задачи и тем, что теория не навязывалась эксперименту и не придумывалась для объяснения данного результата, а обосновывалась опытными данными (метод «перекрестного допроса»); количественными измерениями поглощения. Следует упомянуть, что в свое время С. И. Вавилов часто указывал на необходимость такого рода измерений. Ныне это выполнено, особенно в отношении фосфоров, могущих быть приготовленными в виде крупных монокристаллов.

Полученные результаты не решают всех вопросов: многое остается еще неясным и многие вопросы должны быть поставлены на разрешение. Рассмотрим некоторые из них.

Один из нерешенных и совершенно не ясных вопросов — это отмеченная Толстым более резкая, чем линейная (иногда квадратичная) зависимость начального роста фотопроводимости фосфора, находящегося под возбуждением. Несоответствие такого хода нарастания проводимости с обычными представлениями в рекомбинационной кинетике привело Толстого к построению своеобразного механизма двухступенчатого возбуждения (это будет доложено на настоящем Совещании).

Неясной представляется природа дополнительного поглощения, возникающего при возбуждении фосфора SrS·CoS-Ce, Sm [27]. Если считать, что это поглощение обусловлено непосредственно самими локализованными электронами или ионизованными центрами, то получается нелепый результат — сила осциллятора оказывается равной ~ 100.

Обнаруженная на опыте (в соответствии с диффузионной теорией затухания фосфоресценции) Сюй Сюй-юном зависимость отношения эффективных сечений рекомбинации и захвата σ_0/σ от температуры может оказаться полезной при рассмотрении кинетики электролюминесценции, поскольку наложение электрического поля приводит к значительному увеличению электронной температуры.

По поводу эффективного сечения захвата электрона центром, представляющим из себя диполь, которое, как показал Щукин, относительно велико, можно отметить, что такое же эффективное сечение будет и для захвата дырки этим же центром — диполем. Это вытекает из полной симметрии системы свободный электрон — диполь — свободная дырка. Отсюда следует, что если центр захвата или свечения представляет собой сложное образование, элементарные составляющие которого носят избыточные заряды, как положительные, так и отрицательные, то такое образование будет притягивать как электроны, так и дырки. Это несомненно может представить интерес как для кинетики, так и для теории центров свечения.

Следует указать, что многие авторы по вопросу о заполнении ловушек, выходе свечения совершенно необоснованно пренебрегают высвечивающим действием возбуждающего света, т. е. действием света на локализованные электроны (или дырки). Поскольку существенность такого действия была доказана простыми опытами как для заполнения ловушек [28], так для величины выхода свечения [14, 29], его игнорирование обесценивает результаты ряда авторов, делая их малоубедительными. В качестве примера существенной роли высвечивающего действия возбуждающего света можно указать, что в приведенном выше объяснении хода зависимости q от E было использовано представление о высвечивающем действии возбуждающего света.

Известно, что щелочноземельные фосфоры, в отличие от цинк-сульфидных, не обнаруживают заметной фотопроводимости, несмотря на сход-

ство их люминесцентных свойств. Такое несоответствие оптических и электрических свойств этих двух типов фосфóров может показаться противоречивым с точки зрения рекомбинационной фосфоресценции. В самом деле, если рекомбинация обусловлена движением электронов, то электрические свойства фосфóров также должны быть близкими одно другому, если скорость затухания, концентрация ионизованных центров и т. д. этих фосфóров сходны. Разгадку такого несоответствия можно искать в следующем.

Поскольку электроны пребывают подавляющую часть времени в связанном состоянии, то при прочих равных условиях скорость затухания определяется средним временем жизни электронов в ловушках, а не в зоне проводимости. Проводимость же будет зависеть также и от поведения электронов в свободном состоянии, т. е. от эффективности их рассеивания, а также еще от одного фактора, который следует рассмотреть подробней.

В зоне проводимости свободный электрон превращается в полярон, если его скорость меньше какой-то критической скорости v_0, которая определяется скоростью релаксации решетки. Если же скорость полярона больше v_0, то он становится электроном, так как среда не успевает поляризоваться. Не исключена возможность, что в цинк-сульфидном основании, в отличие от щелочно-земельного, даже не очень сильное электрическое поле может вывести электрон из поляронного состояния, от чего может резко увеличиться величина его смещения до рекомбинации, а следовательно, и проводимость, ибо свойства электрона значительно отличаются от свойств полярона из-за большой эффективной массы последнего — примерно в 100 раз превышающей электронную (при одной и той же энергии скорость электрона к тому же будет гораздо больше скорости полярона).

Вышеприведенные соображения о характере движения электронов в зоне проводимости могут быть, по-видимому, использованы также для истолкования некоторых явлений электролюминесценции, а также вопроса, — почему некоторые фосфóры не электролюминесцируют.

Сравнивая результаты, полученные при исследовании центров свечения и кинетики, можно отметить, что больше результатов достигнуто в области кинетики. Следует думать, что в будущем отставание в области изучения природы центров будет ликвидировано, тем более, что кинетика все тесней связывается с центрами свечения и захвата, так же как изучение природы центров — с полупроводниковыми свойствами фосфóра.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Williams F. E., J. Chem. Phys., **19**, 457 (1951); Phys. Rev., **82**, 281 (1951); **83**, 877 (1951); J. Phys. Chem., **57**, 780 (1953); Williams F. E., Hebb M. H., Phys. Rev., **84**, 1181 (1951).
2. Кривоглаз М. А., Оптика и спектроскопия, **1**, 54 (1956).
3. Антонов-Романовский В. В., Левшин В. Л., Моргенштерн З. Л. и Трапезникова З. А., Изв. АН СССР, Сер. физич., **13**, 75 (1949).
4. Лущик Ч. Б., Изв. АН СССР, Сер. физич., **18**, 687 (1954); Исследование центров захвата в щелочно-галоидных кристаллофосфóрах. Труды Института физики и астрон. АН ЭССР, *3* (1955).
5. Klick C. C., Phys. Rev., **94**, 1541 (1954); Bodten P. J., Van Doorn C. Z., Haven Y., Phil. Res. Rep., **9**, 469 (1954).
6. Kröger F. A., Dikhoff J. A., Physica, **16**, 297 (1950); Kröger F. A., J. Chem. Phys., **20**, 345 (1952).
7. Kröger F. A., Dikhoff J. A., J. Electrochem. Soc., **99**, 144 (1952).
8. Kröger F. A., Brit. J. Appl. Phys., Suppl., *4*, S58 (1955).
9. Pringsheim P., Vorack R. C., ZS. f. Phys., **133**, 2 (1952).
10. Williams F. E., Brit. J. Appl. Phys., Suppl. *4*, S96 (1955).
11. Pringsheim P., Luminesc. Materials, Symposium, 279 (1948).
12. Сюй Сюй-юн, ДАН СССР, **103**, 585 (1955); **106**, 818 (1956).
13. Антонов-Романовский В. В., Труды ФИАН, 2, вып. 2—3, 159 (1942); J. Phys. (USSR), **6**, 120 (1942); **7**, 153 (1943).

14. Аникина Л. И., Труды ФИАН, 7, 5 (1956).
15. Щукин И. П., ДАН СССР, 104, 211 (1955).
16. Адирович Э. И., Некоторые вопросы теории люминесценции кристаллов, М.—Л. (1951).
17. Антонов-Романовский В. В., Изв. АН СССР, Сер. физич., 10, 477 (1946).
18. Антонов-Романовский В. В. и Трапезникова З. А., Оптика и спектроскопия, 2, 204 (1956).
19. Bohun A., Československ. Časop. fys., 5, 75 (1955); Lepper J., ZS. f. Naturforsch., 10a, 47 (1955).
20. Garlick G. F. J., Luminescent Materials, Symposium, N.—Y., L. (1948).
21. Эльяшберг Г. М., Оптика и спектроскопия, 2, 230 (1956).
22. Аленцев М. Н., Антонов-Романовский В. В., Винокуров Л. А., ДАН СССР, 94, 1133 (1954).
23. Антонов-Романовский В. В., Винокуров Л. А., Оптика и спектроскопия, 1, 66, 71 (1956).
24. Аленцев М. Н., Оптика и спектроскопия, 2, 240 (1956).
25. Винокуров Л. А. и Фок М. В., Оптика и спектроскопия, 2, 248 (1956).
26. Щукин И. П., ЖЭТФ, 29, 834 (1955).
27. Аникина Л. И. и Антонов-Романовский В. В., ДАН СССР, 68, 669 (1949).
28. Антонов-Романовский В. В., Изв. АН СССР, Сер. физич., 13, 91 (1949); 15, 637 (1951).
29. Аникина Л. И., ДАН СССР, 88, 41 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

Н. А. ТОЛСТОЙ и А. В. ШАТИЛОВ

О ВОЗМОЖНОСТИ ДВУХСТУПЕНЧАТОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ ФОТОПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ЯВЛЕНИЙ *

Ряд стационарных и релаксационных закономерностей люминесценции и фотопроводимости не находит удовлетворительного объяснения в существующих теориях. Эти закономерности характерны для температурно и концентрационно потушенных фосфóров и фотосопротивлений.

Затруднительным для теории в случае люминесценции является следующий комплекс фактов.

1. Стационарная яркость I_∞ зависит от интенсивности возбуждения E сверхлинейно, в частности квадратично: $I_\infty \approx E^p$, причем $1 < p \leqslant 2$.

2. Разгорание свечения убыстряется с ростом E; форма же кривой затухания практически от E не зависит.

3. Отношение $L_р/L_з$ ($L_р$ — площадь над кривой разгорания, $L_з$ — площадь под кривой затухания) достигает очень большой величины (~ 10—30) и растет с уменьшением E.

4. Начальный ход кривой разгорания — параболический ($I \sim t^2$).

В случае фотопроводимости теоретические трудности возникают при попытке интерпретации следующего комплекса фактов.

5. Стационарная фотопроводимость $\Delta\sigma_\infty$ зависит от интенсивности возбуждения E сверхлинейно, в частности квадратично.

6. Нарастание фотопроводимости убыстряется с ростом E, форма же кривой спадания практически от E не зависит.

7. Отношение $L_р/L_з$ достигает громадной величины (> 100) и растет с уменьшением E.

8. Начальный ход кривой нарастания — параболический ($\Delta\sigma \sim t^2$).

В случае CdS-Cu,Fe закономерности *1*—*4* и *5*—*8* проявляются одновременно.

Для объяснения этих закономерностей может быть предложена схема, основанная на представлении о двухступенчатом механизме возбуждения электронов при псевдомономолекулярном характере рекомбинации.

Обычная бимолекулярная теория (исходящая из одноступенчатого возбуждения) дает объяснение закономерностей *1* и *4*; двухступенчатая теория дает альтернативное по отношению к бимолекулярной объяснение *1* и *4*, но, кроме того, хорошо согласуется с *2*, *3*, *5*—*8*.

В условиях отсутствия или малости тушения уравнения двухступенчатой теории приобретают вид, обеспечивающий качественное согласие теории с опытом. Для объяснения закономерностей «обычной» фотопроводимости в электронных фотополупроводниках приходится допустить возможность движения электронов по примесной зоне (отвечающей первой ступени возбуждения). При большой вероятности вторичных прилипаний электронов из полосы проводимости (вторая ступень возбуждения) в примесную зону (первая ступень) концентрация электронов в последней, а следовательно, и фотопроводимость пропорциональна $\sqrt{E}$ в широком интервале изменения E. Это отвечает хорошо известному закону $\Delta\sigma_\infty \sim \sqrt{E}$ для «обычной» фотопроводимости.

* Подробные статьи опубликованы в ЖЭТФ, 30, 171 (1956); в «Оптике и спектроскопии», 1, 216 (1956); в «Радиотехнике и электронике», 1, 1135 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

Н. А. ТОЛСТОЙ, А. М. ТКАЧУК, Н. Н. ТКАЧУК и З. С. МАНСУРОВА

ВСПЫШЕЧНОЕ РАЗГОРАНИЕ ЦИНК-СУЛЬФИДНЫХ ФОСФО́РОВ

Явление вспышечного разгорания длинноволновой полосы свечения цинк-сульфидных фосфо́ров наблюдается не только в ZnS-Mn, но также и в ZnS-Ni, ZnS-Co, а также в «чистом» ZnS. В последнем случае, по-видимому, играют роль примеси железа. Вспышка может иметь яркость в 6,5 раза больше яркости стационарного свечения (ZnS-Ni).

Величина вспышки в разгорании зависит от времени перерыва t_0 в возбуждающем освещении. Имеется оптимальное время t_{0max} («время созревания»), отвечающее максимальной вспышке; t_{0max} зависит от состава фосфо́ра и от температуры. При $t_0 \to \infty$ вспышка исчезает. Температурная зависимость t_{0max} подчиняется закону $1/t_{0max} \approx e^{-u/kT}$.

Подсветка фосфо́ра во время темнового перерыва резко влияет на величину последующей вспышки. Инфракрасная подсветка сокращает время созревания, оранжево-зеленая — уменьшает или ликвидирует способность к вспышке.

Величина вспышки при достаточно сильном предварительном возбуждении не зависит от силы последнего, но зависит от длины его волны. От силы повторного, вызывающего вспышку, возбуждения величина вспышки зависит существенным образом.

Процесс созревания вспышки интерпретируется как процесс термического темнового переноса электронов с локальных «уровней питания» на локальные «уровни вспышки». Через достаточное время электроны термически покидают также и уровни вспышки. На основе этих представлений может быть выведен закон $1/t_{0\,max} \sim e^{-u/kT}$.

Исследования явления вспышечного разгорания обещают пролить свет на механизм фосфоресценции цинк-сульфидных фосфо́ров в целом, в частности, объяснить природу нелинейности стационарного свечения длинноволновой и коротковолновой полос.

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДАМ Н. А. ТОЛСТОГО и А. В. ШАТИЛОВА и Н. А. ТОЛСТОГО, А. М. ТКАЧУКА, Н. Н. ТКАЧУКА и З. С. МАНСУРОВОЙ

В о п р о с.— Почему с уровней вспышки не происходит переход на голубые центры и не наблюдается голубой вспышки?

Н. А. Т о л с т о й.— Одно из возможных объяснений заключается в том, что уровни вспышки находятся в геометрическом соседстве с красными центрами свечения. Вырывание электронов с уровней вспышки приводит к преимущественному попаданию электронов на красные центры свечения. Это напоминает соответствующие явления в термолюминесценции, когда цвет свечения зависит от сорта уровней, с которых высвобождаются электроны. Как известно, это также породило предположение о пространственной близости центров захвата и центров свечения.

А. Н. Т е р е н и н.— Питающие уровни совпадают с уровнями двойного перехода, следовательно, кинетика точно подчиняется той закономерности, которую Вы вчера докладывали?

Н. А. Т о л с т о й.— В предыдущем докладе я подчеркивал особенности кинетики с и л ь н о п о т у ш е н н ы х фосфо́ров и указывал на соответствие ее закономерностей с теми, которые даются двухступенчатой теорией. Если фосфо́ры, обладающие вспышечным разгоранием, изучать в режиме, когда они почти не потушены, то голубое свечение почти линейно. Поскольку все же некоторое тушение имеется, наблю-

дается некоторый сдвиг в сторону сверхлинейности; это находится в согласии с двухступенчатой кинетикой.

Характерная для «двухступенчатой» кинетики медленность разгорания и быстрота затухания на голубых полосах проявляется очень отчетливо.

Кинетика красной полосы в этом фосфо́ре позволяет проследить за кинетикой голубой полосы. Поведение голубой и красной полос в этих фосфо́рах находится в тесном взаимодействии, в конкуренции; отношение между голубым и красным свечением есть отношение не корреляции, а антикорреляции, они являются в известном смысле дополнительными. В. Л. Левшин показал это на своих опытах для стационарного свечения; вспышечное разгорание иллюстрирует эту конкуренцию в явлениях кинетики.

В. Н. Фаворин.— Наблюдалось ли явление вспышечной фотопроводимости?

Н. А. Толстой.— Да, наблюдалось нами и В. А. Архангельской в CdS. Мы предполагаем в дальнейшем подробно исследовать вспышечное нарастание фотопроводимости.

А. Н. Теренин.— Если при двухступенчатом возбуждении второй квант совсем не связан с положением верхнего уровня, то чем приведенная докладчиком схема отличается от обычного процесса высвечивания? Принадлежат ли рассматриваемые вспышечные фосфо́ры по кинетике к двухступенчатым?

Н. А. Толстой. — Согласно двухступенчатой теории, при возбуждении на первом уровне в отсутствие или при малости тушения число электронов на питающих уровнях должно быть ограничено; оно ограничивается тем, что с этих уровней свет срывает электроны. Таким образом, здесь имеется ограничение концентрации электронов, о котором уже много лет назад говорил В. Л. Антонов-Романовский (высвечивающее действие возбуждающего света — ВДВС). Для двухступенчатой схемы это совершенно необходимый момент. Это подтверждается на опыте тем, что величина вспышки не зависит в широких пределах от интенсивности предварительно возбуждающего света, если после темнового перерыва каждый раз включать свет одной и той же силы. Если же менять силу света, включаемого после стандартного предварительного возбуждения, то вспышка будет сильно меняться. Следовательно, питающие уровни обладают всегда одинаковым запасом, независимо от силы возбуждения, т. е. число электронов на них ограничено.

Вместе с тем, мы делали опыты, напоминающие опыты В. В. Антонова-Романовского и З. Л. Моргенштерн. Мы предварительно возбуждали фосфо́р светом с разными длинами волн, и тогда оказалось, что вспышка хотя и не зависит от интенсивности возбуждения, но зависит от спектрального состава возбуждающего света. Это показывает, что ограничение числа электронов на этих уровнях связано не с конечностью числа уровней, а с высвечивающим действием возбуждающего света.

Н. В. Жукова.— Как происходит переход с уровней вспышки на питающие уровни,— через зону проводимости или нет?

Н. А. Толстой.— Пока не знаю. Таким образом ряд обстоятельств заставляет считать, что кинетика голубого свечения фосфо́ров со вспышечным разгоранием обусловлена двухступенчатым механизмом возбуждения.

Е. К. Пуцейко.— Какие результаты получены вами при проведении опытов с «вспышечными фосфо́рами» при низких температурах?

Н. А. Толстой.— Все процессы замедляются. Время созревания зависит от температуры в первом приближении по больцмановскому закону.

В. В. Антонов-Романовский.— В докладе для объяснения отсутствия для ряда фосфо́ров вспышечного разгорания коротковолновой (голубой) полосы делается предположение, что это обусловлено ничтожно малой вероятностью рекомбинации с ионизированными голубыми центрами локализованных электронов, высвобождаемых самим возбуждающим светом.

Это предположение носит искусственный характер, так как не обоснована причина избирательной рекомбинации электронов — только с ионизованными «красными» центрами. Мне кажется, что отсутствие вспышки голубой полосы может быть объяснено так, как это сделано в работе Н. А. Горбачевой для объяснения этого явления в случае фосфо́ра $Cd_2P_2O_7$-Mn, Pb.

В работе Горбачевой делается предположение, что Pb сенсибилизирует Mn путем перехода через нижнюю зону дырок с основного уровня Pb на уровни Mn, которые отстоят дальше от верхнего края валентной зоны. Это доказывается тем, что голубая полоса затухает быстрее (почти экспоненциально), чем красная (затухает по гиперболе). В таком случае за время выдержки возбужденного фосфо́ра в темноте концентрация ионизованных голубых центров свечения практически падает до нуля и тогда нет разгорания вспышки голубой полосы именно из-за отсутствия к моменту повторного возбуждения ионизованных «голубых» центров свечения.

М. В. Фок (По докладу Н. А. Толстого и А. В. Шатилова).—Я хочу указать, что на основе старой теории можно объяснить некоторые факты, про которые докладчик говорил, что они объясняются только «двухступенчатой» теорией.

В частности, это относится к квадратичной фотопроводимости и к большому отношению светосуммы по разгоранию к светосумме по затуханию.

При сильном внешнем тушении первого порядка концентрация ионизованных центров n и равная ей концентрация локализованных электронов пропорциональны

нтенсивности возбуждения E. В этом случае, как и наблюдал докладчик, яркость
осфóра пропорциональна квадрату интенсивности возбуждающего света. Если при
том основная светосумма сосредоточена на уровнях достаточной глубины, чтобы
свобождение электронов с них происходило главным образом за счет возбуждающего
вета, то концентрация электронов проводимости будет пропорциональна квадрату
нтенсивности возбуждающего света. Действительно, согласно этой теории концен-
рация электронов проводимости равна

$$N^- = \frac{\alpha + w_1 n}{\delta},$$

де α — число актов ионизации центров люминесценции в единицу времени, δ — ве-
оятность локализации электронов и w_1 — вероятность их освобождения с локальных
ровней.

При большой вероятности повторного захвата $\alpha \ll w_1 n$, и если высвечивающее
ействие достаточно велико, то $w_1 = DE$ (строго говоря, $w_1 = w_{10} + DE$, где w_{10} —
ероятность термического освобождения).

Тогда получается, что $N^- \sim E^2$.

Отношение светосуммы по этой теории получается равным

$$S_{\text{разг}}/S_{\text{зат}} = 3\frac{w_1}{w_{10}} + 2\frac{w}{w_{10}},$$

де w — вероятность термического освобождения дырок с ионизованных центров
юминесценции. При сильном тушении и сильном ВДВС это отношение может стать
коль угодно большим.

Сообщенные докладчиком результаты хорошо описываются на основе предполо-
ения о миграции дырок в валентной зоне от одного активатора к другому. Действи-
льно, созревание вспышки, по-видимому, связано с временем, необходимым для
олного ухода дырок с центров голубой люминесценции. Отсутствие голубой вспышки
ак раз и объясняется тем, что хотя электроны в зоне проводимости и появляются, но
з-за отсутствия ионизованных «голубых» центров они не могут с ними рекомбини-
овать и дать свечение.

Мои расчеты взаимодействия центров голубой и зеленой люминесценции в фос-
брах ZnS-Cu показали, что при такой миграции дырок при поглощении возбуждаю-
его света центрами голубой люминесценции голубая полоса должна затухать гораздо
ыстрее зеленой, что и наблюдается на опыте. Аналогичное явление наблюдал и до-
падчик.

В связи с этим, а также с тем, что я говорил по первому докладу, я считаю, что
ет достаточных оснований для столь радикального пересмотра теории кинетики лю-
инесценции кристаллофосфóров, как это предлагает Н. А. Толстой.

Ф. Ф. Волькенштейн.— Каково происхождение квадратичной зависи-
ости фотопроводимости?

Представим себе, что поглощается квант света, в результате чего возникает экси-
он. Какова дальнейшая судьба экситона?

Экситон некоторое время живет, а затем умирает. Он может умереть двумя спо-
бами: 1) Электрон и дырка, образующие экситон, могут рекомбинировать. Такая
екомбинация представляет собой экзотермическую смерть экситона. 2) Электрон и
ырка, образующие экситон, могут разойтись в разные стороны, т. е. экситон может
иссоциировать. Такая диссоциация представляет собой эндотермическую смерть
кситона.

Если экситон не умирает своей естественной смертью, то он умирает от «несча-
ного случая». Таким «несчастным случаем» является столкновение экситона с при-
есным центром. При таком столкновении происходит аннигиляция экситона, а осво-
одившаяся при этом энергия тратится на ионизацию примесного центра. Таков ме-
анизм экситонной фотопроводимости, предложенный Лашкаревым и Жузе.

С экситоном, однако, может произойти и другой «несчастный случай», также
риводящий к гибели экситона. Экситон может столкнуться не с примесным центром,
с другим экситоном. При этом оба экситона могут погибнуть. Один из экситонов
нигилирует, причем выделившаяся при этом энергия используется для диссоциации
ругого экситона. Таким путем возникает фотопроводимость, пропорциональная
вадрату интенсивности света.

Никто никогда не рассматривал задачи о столкновении двух экситонов. Теория
кситонов — это теория одного экситона. Представляет интерес теоретическое рас-
отрение задачи о взаимодействии экситонов. При этом можно ожидать интересных
ффектов. Невзаимодействующие экситоны не дают никакой фотопроводимости. Вза-
модействие между ними может привести к возникновению фотопроводимости.

Н. А. Толстой.— По поводу замечания В. А. Антонова-Романовского отно-
ительно роли дырок в схеме, которую я предлагал. Я говорил о следующем: элект-
оны, вырванные с уровней вспышки, преимущественно попадают на красные центры.
го не предположение, а экспериментальный факт. В. В. Антонов-Романовский рас-
атривает вопрос о том, почему электроны попадают только на красные центры.
го не возражение против того, что я сказал, а одно из возможных объяснений
ого факта.

Я не имел возможности остановиться в докладе на всех деталях процесса вспышечного разгорания. Вполне очевидная вещь, что количество свободных и локализованных дырок должно равняться количеству свободных и локализованных электронов; после прекращения возбуждения дырки могут быть частично на голубых и на красных центрах или только на красных центрах.

Возможность объяснения при помощи дырочного механизма того факта, что вспышка наблюдается только в красной полосе, мне известна, однако я хотел бы обратить внимание на одну вещь. Вспышечное разгорание наблюдается при возбуждении как в основной полосе (313 mμ), так и в полосе активатора (цинк, 365 mμ). Поэтому при возбуждении вспышки немедленно образуются дырки в голубых центрах. В этом отличие вспышки в наших фосфо́рах от вспышки в обычных «вспышечных» фосфо́рах, где вспышка вызывается инфракрасным, не возбуждающим фосфо́р светом и, следовательно, возбуждение электрона не сопровождается появлением новых ионизованных центров свечения. Эти соображения не являются возражением против «дырочного» объяснения, но показывают, что ряд деталей должен быть учтен и продуман.

По поводу замечания М. В. Фока относительно квадратичной фотопроводимости. Единой, общепринятой теории кинетики люминесценции кристаллофосфо́ров до сих пор не существует. Данная мной критика относится к ряду теорий, предлагавшихся за последние десятилетия. Большинство из них не рассматривает ни дырочных механизмов, ни ВДВС. Вполне возможно, что учет дырочных явлений совместно с ВДВС приведет к согласию теории с отмеченными мною опытными особенностями фотополупроводниковых процессов (большие $L_р/L_з$, зависимость разгорания и независимость затухания от интенсивности возбуждения, квадратичная фотопроводимость). До сих пор теорий, объясняющих весь комплекс подобных особенностей, нет. Двухступенчатая теория в первом приближении дает им объяснение. Она не является ни более, ни менее «радикальным пересмотром теории люминесценции кристаллофосфо́ров», чем предлагаемая М. В. Фоком теория с дырками и ВДВС. По поводу последней замечу, что у Фока $L_р/L_з$ растет с интенсивностью возбуждения, тогда как на самом деле оно падает. Кроме того, квадратичность фотопроводимости, как показали Кальман и Крамерс для ряда фосфо́ров, наступает при слабом возбуждении, когда роль ВДВС в схеме Фока мала. Наконец, параболическое нарастание фотопроводимости со временем (в начальных стадиях) прямо следует из двухступенчатого механизма и не может быть получено в схеме, о которой говорил Фок.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

В. Л. ЛЕВШИН, Н. С. БОРОДИН и Г. П. НЕРОНОВА

О СВЕЧЕНИИ НАХОДЯЩИХСЯ ПОД ВОЗБУЖДЕНИЕМ ZnS-Mn-ФОСФОРОВ

(Краткое содержание доклада)

В работе изучалось изменение яркости свечения марганцевой полосы ZnS-Mn-фосфора при увеличении интенсивности возбуждения. Опыты проводились при возбуждении $\lambda = 312, 366, 405$ и 436 mμ, при температурах 20, 50, 110, 130 и 150°.

При возбуждении линиями 312 и 360 mμ обнаружено насыщение свечения. Ход кривых насыщения хорошо передается формулой:

$$J = \frac{aI}{I + b},$$

где J — яркость свечения фосфора, находящегося под возбуждением, I — интенсивность возбуждающего света, a и b — постоянные.

Величина предельной яркости свечения a при возбуждении длиной волны 366 mμ в 3,6 раза больше, чем при возбуждении длиной волны 312 mμ.

При возбуждении линиями 405 и 436 mμ нарастание яркости свечения происходило почти пропорционально интенсивности возбуждения и лишь при самых больших интенсивностях возбуждения наблюдались слабые следы насыщения. Произведенный расчет показал, что при максимальном свечении лишь незначительная доля ионов марганца является центрами свечения.

Повышение температуры резко увеличивает свечение в марганцевой полосе. Начиная с 70° обнаруживается температурное тушение. Максимальная интенсивность свечения под возбуждением достигается при тем более высоких температурах, чем выше интенсивность возбуждения.

Для объяснения полученных результатов предложена следующая предварительная схема свечения. При возбуждении линиями 436, 405 mμ в основном происходит непосредственное возбуждение центров свечения. Вследствие краткости свечения явление насыщения не имеет места. Возбуждение линией 366 mμ производит ионизацию цинка у дефектных мест решетки. Выделяющиеся электроны попадают в полосу проводимости и затем захватываются уровнями прилипания различной глубины. Образовавшаяся после ухода электрона положительная дырка, используя тепловую энергию, переходит через валентную зону на ион марганца, уровни которого расположены над валентной зоной выше, чем уровни цинка. При возбуждении линий 312 mμ происходят перенос электронов из валентной зоны в зону проводимости и дальнейшая их локализация в местах прилипания. Положительные дырки, образовавшиеся в валентной зоне, поднимаются к центрам марганца. Заключительный этап процесса свечения под действием длин волн 366 и 312 mμ качественно аналогичен: тепловая энергия освобождает электроны с уровней локализации, и они, проходя через полосу проводимости, рекомбинируют с положительными дырками, расположенными около ионов марганца, вызывая свечения марганцевых центров.

В работе были также исследованы спектры излучения сфалеритовой и вюрцитной модификации ZnS-Mn-фосфо́ров при разных концентрациях марганца и при различных температурах. Установлено, что вюрцитная модификация благоприятствует развитию марганцевого свечения. Синее свечение цинка наблюдается лишь при низких температурах. В сфелеритовой модификации при сильном возбуждении, при концентрации марганца 10^{-3}, при комнатной температуре свечение цинка составляет около 60% общего излучения. Повышение температуры вызывает переход энергии цинкового свечения в марганцевое, вследствие чего свечение цинка ослабляется даже вне области температурного тушения. Увеличение концентрации марганца увеличивает вероятность перехода и благоприятствует развитию марганцевого свечения.

Московский гос. университет
им. М. В. Ломоносова

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДУ В. Л. ЛЕВШИНА, Н. С. БОРОДИНА и Г. П. НЕРОНОВОЙ

В. В. Антонов-Романовский.— Все более замедляющийся рост стационарной яркости свечения красной марганцевой полосы при одновременном более резком, чем линейный, росте голубой полосы авторы объясняют эффектом насыщения, т. е. почти полной ионизацией марганцевых центров. Это мне кажется неверным.

Дело в том, что предел запасания световой суммы и, следовательно, ионизации обусловлен не эффектом насыщения, а высвечивающим действием возбуждающего света. Это, например, ясно следует из доложенной работы Н. А. Толстого, А. М. Ткачук, Н. Н. Ткачука и З. С. Мансуровой — «Вспышечное разгорание цинк-сульфидных фосфо́ров», в которой показывается высвечивающее действие возбуждающего света как раз для фосфо́ра ZnS-Mn, т. е. что предел запасания световой суммы кладет вовсе не эффект насыщения. Таким образом, предположение В. Л. Левшина, Н. С. Бородина и Г. П. Нероновой противоречит экспериментальным результатам Н. А. Толстого и др.

Поэтому причина различного поведения красной и голубой полос фосфо́ра ZnS-Mn иная, чем это предполагают В. Л. Левшин и др. Естественно предположить, что причина кроется в том, что имеет место сенсибилизация через нижнюю зону — переход дырок с основного уровня голубых центров на основной уровень красных. Тогда различная нелинейная зависимость обеих полос фосфо́ра ZnS-Mn находит себе естественное объяснение, если кинетика рекомбинации электронов ионизованными голубыми центрами иная, чем кинетика ухода дырок с них. Очевидно, что число рекомбинаций электронов с ростом интенсивности возбуждающего света растет быстрее, чем число актов ухода дырок.

Н. А. Толстой.— Я хотел сказать, каким образом из нашей схемы можно получить экспериментальный факт, который подробно описан в известных работах В. Л. Левшина и его сотрудников о стационарном свечении в ZnS-Mn-фосфо́рах.

Предположим, что с питающих уровней электроны попадают на уровни вспышки. Этот процесс требует энергии активации и идет с разной скоростью при разных температурах. Пусть возбуждение стационарно. Очевидно, что при повышении температуры число электронов, притекающих в секунду с питающих уровней на уровни вспышки, должно повышаться. Следовательно, с уровней вспышки на длинноволновые центры сможет попадать в 1 сек больше электронов. Красное свечение будет более ярким. Хорошо известно, что красная полоса при нагревании фосфо́ра ZnS-Mn начинает светиться гораздо сильнее.

С другой стороны, запас электронов на уровнях питания после выключения света не должен зависеть от температуры, и общее количество электронов, притекших на уровни вспышки, останется прежним. Таким образом, абсолютная величина вспышки не должна измениться.

Эти явления как раз и наблюдаются в фосфо́рах ZnS-Ni и ZnS-Mn: с повышением температуры абсолютная вспышка не изменяется, стационарная яркость растет.

В. Л. Левшин.— Замечание В. В. Антонова-Романовского о необходимости учитывать роль нижней зоны мне осталось не понятным, так как я в своем докладе особенно подчеркнул роль нижней зоны и в приведенной схеме рассмотрел движение дырок по ней. Этот процесс является крайне важным для разъяснения свойств свечения.

Высвечивающее действие возбуждающего света несомненно играет известную роль для развития некоторых процессов свечения и у ZnS-Mn-фосфо́ров. Однако в рассматриваемых нами явлениях роль высвечивающего действия возбуждающего света невелика. Это следует из существования насыщения свечения марганца при увеличении интенсивности возбуждения и из наличия температурного разгорания све-

чения фосфо́ров, находящихся под возбуждением. Возможно, что высвечивающее действие особенно сильно для электронов, локализованных на глубоких уровнях, не проявляющихся на кривых термического высвечивания вследствие явлений температурного тушения.

В отношении замечания Н. А. Толстого, что описываемые нами явления укладываются в его теоретические представления, отмечу, что Н. А. Толстой в своей схеме не учитывал опытных кривых термического высвечивание ZnS-Mn-фосфо́ра и пока рисует схему некоторого теоретического фосфо́ра, который должен дать явления свечения, им наблюдаемые.

Мне кажется, что было бы желательно, чтобы Н. А. Толстой рассмотрел в качестве следующего шага исследования реальный ZnS-Mn-фосфо́р со всеми известными из опыта его уровнями. Тогда, надо надеяться, наши схемы процесса свечения, взаимно уточняя и дополняя друг друга, совпали бы.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

Г. М. ЭЛИАШБЕРГ

О ЗАКОНЕ ЗАТУХАНИЯ ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ КРИСТАЛЛОФОСФОРОВ *

Соображения, приведенные В. В. Антоновым-Романовским [1] и автором [2], показывают, что в рамках теории простейшей зонной модели не содержится объяснения ряда основных закономерностей фосфоресценции и, в частности, наблюдаемой на опыте формы кривых затухания.

Теория затухания должна строиться с учетом основных отклонений моделей реальных фосфоров от простейшей зонной модели. Одним из таких отклонений является сложность спектра уровней захвата у большинства фосфоров. Возможность существенного влияния этого фактора на характер процессов в фосфорах обсуждалась неоднократно [3—5]. В настоящей работе развита количественная теория затухания для зонных моделей с двумя типами уровней захвата.

Наиболее общее уравнение, описывающее процесс затухания в этой модели, таково:

$$\frac{dy}{dx} = 1 + (C_1 + C_2)\frac{C_3}{C_2 + C_3}\cdot\frac{1}{x} - \frac{C_2 \cdot C_3}{(C_2 + C_3)^2}\cdot(x + C_1 + C_3)\cdot\frac{1}{y}, \qquad (1)$$

где

$$C_1 = \frac{A_2\nu_2}{Bn_0}, \quad C_2 = \frac{A_1\nu_1}{Bn_0}\cdot\frac{P_2}{P_1}, \quad C_3 = \frac{A_1\nu_1}{Bn_0}, \quad x = \frac{n}{n_0}, \quad y = \frac{P_1n_1 + P_2n_2}{n_0(P_1 + P_2)}.$$

Здесь n, n_1, n_2 — соответственно концентрации ионизованных центров свечения и электронов на ловушках обоих типов, ν_1, ν_2 — концентрации ловушек, n_0 — начальная концентрация ионизованных центров, B — вероятность рекомбинации электрона с ионизованным центром, A_1, A_2 — вероятности захвата электрона ловушками обоих сортов, P_1, P_2 — вероятности высвобождения электронов с ловушек. Если решение (1) известно, то уравнение кривой затухания в параметрической форме имеет вид:

$$I = (P_1 + P_2)\cdot n_0\cdot\frac{xy}{x + C_1 + C_3}, \qquad t = -\frac{1}{P_1 + P_2}\int_{x_0}^{x}\frac{x + C_1 + C_3}{xy}\,dx. \qquad (2)$$

Результаты вычислений для частного случая, когда $C_3 \gg C_1, C_3 \gg 1, P_1 \gg P_2$ (большая вероятность повторного захвата на мелких уровнях, сильно разделенные уровни), приведены в [2]. Кривые затухания в этом случае имеют весьма сложную форму, вообще говоря, отличную от беккерелевской.

При не слишком сильно разделенных уровнях и большой вероятности повторного захвата кривые затухания имеют более простую форму.

В случае малой вероятности повторной локализации наличие двух систем уровней захвата оказывает особенно сильное влияние на форму кривых затухания.

Все особенности кривых затухания для рассмотренной модели связаны с происходящим при затухании перераспределением электронов между различными уровнями захвата.

Завод «Красный химик»

* Подробная статья опубликована в «Оптике и спектроскопии» [2].

Цитированная литература

. Антонов-Романовский В. В., Сов. книга, 1935 *1*, 16 (1953).
. Элиашберг Г. М., Оптика и спектроскопия, 1, 230 (1956).
. Левшин В. Л., Фотолюминесценция жидких и твердых веществ.— М. — Л., 1951.
. Johnson R. P., JOSA, 29, 387 (1939).
. Лущик Ч. Б., Труды ИФА АН ЭССР, вып. 3 (1955); вып. 4 (1956).

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДУ Г. М. ЭЛИАШБЕРГА

Н. А. Толстой.— В какой мере возможно распространить вашу модель на процесс разгорания и каковы трудности такой задачи?

Г. М. Элиашберг.— Возникает весьма существенная трудность в связи с возникновением носителей обоих знаков. Если при затухании можно в какой-то мере ограничиться тем, что носителями являются электроны (допустим, имеется достаточно низкая температура), то при процессе возбуждения только в редких случаях можно пренебречь тем, что в зоне валентности возникают дырки.

Расчет для такого случая, когда возникают и дырки и электроны в процессе разгорания, был произведен, но за недостатком времени я не могу на этом останавливаться.

В связи с этим нужно отметить, что возникновение дырок в процессе разгорания, может быть, следует принимать во внимание при интерпретации явлений при вспышечном разгорании.

Вполне возможно, что различие в спектрах вспышки и стационарного свечения связано с тем, что в одном случае свечение обусловлено рекомбинацией электронов, а в другом случае, в момент вспышки — рекомбинацией дырок.

А. А. Шишловский.— В какой мере возможно вашими формулами аппроксимировать экспериментальные кривые затухания фотолюминесценции?

Г. М. Элиашберг.— Подробное количественное сопоставление теории с опытом в настоящее время очень затруднено тем, что из опыта не известны параметры зонной модели, входящие в эти уравнения. Мне не известны фосфоры, для которых они были бы подробно определены.

Что касается сравнения теоретической кривой с экспериментальной, то если взять кривую затухания, соответствующую гиперболе порядка 1,1, и сравнить с теоретической, получится полное наложение; но этим не следует обольщаться, потому что сопоставление не основано на подробном знании зонной модели реального фосфора.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

Ч. Б. ЛУЩИК

НОВЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ И ЦЕНТРОВ ЗАХВАТА В КРИСТАЛЛОФОСФО́РАХ *

В докладе рассматриваются новые методы исследования релаксационных процессов и центров захвата в кристаллофосфо́рах: 1) метод термического обесцвечивания, заключающийся в измерении зависимости коэффициента поглощения (диффузного отражения) центров захвата $\varkappa$ или величины $-\frac{d\varkappa}{dt}$ от температуры при нагреве возбужденного фосфо́ра с постоянной скорстью β; 2) метод термооптического высвечивания, сводящийся к периодическому измерению яркости оптической вспышки или яркости свечения центров захвата при нагреве возбужденного фосфо́ра с $\beta = \text{const}$; 3) вариант метода Булла и Мэзона, сводящийся к измерению оптических световых сумм, аккумулированных фосфо́ром, после возбуждения и нагрева с постоянной скоростью до разных температур; 4) метод, основанный на измерении зависимости «отрицательного возбу́жденного поглощения» (уменьшения поглощения после возбуждения) от температуры при нагреве фосфо́ра с $\beta = \text{const}$.

Иллюстрируются некоторые применения указанных методов для решения различных задач: для установления связи между полосами возбужденного поглощения (стимуляции оптической вспышки) и пиками термического высвечивания, для определения энергий тепловой ионизации центров захвата в основном и возбужденном состояниях, для определения вероятности повторных захватов, степени заполнения уровней захвата электронами и отношения эффективных свечений рекомбинации и захвата; для исследования релаксационных процессов в области температурного тушения, для определения знака релаксационного процесса.

Рассматриваются также методы прямого исследования распределения электронов и дырок по уровням захвата во время релаксационного процесса (термическое обесцвечивание и термооптическое высвечивание в импульсном режиме нагрева).

Институт физики и астрономии
Академии наук ЭССР

---

* Подробная статья опубликована в «Оптике и спектроскопии» 2, 220 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

М. В. ФОК

О ПОСЛЕСВЕЧЕНИИ ИОНА Eu^{3+} В ФОСФО́РАХ НА ОСНОВЕ ОКИСИ ТОРИЯ*

Фосфо́ры, активированные трехвалентными редкоземельными элементами, обладают линейчатым спектром излучения, обусловленным запрещенными электронными переходами внутри оболочки $4f$. Для расшифровки их спектров важно знать времена жизни τ возбужденных состояний, соответствующих каждой линии. Это позволяет разбить линии на группы, соответствующие переходам с одного общего верхнего уровня. Однако при рекомбинационном свечении влияния конечной длительности возбужденного состояния иона активатора можно ожидать лишь на самых ранних стадиях послесвечения, сравнимых по длительности с τ, так как в дальнейшем оно маскируется более медленным рекомбинационным процессом.

С целью исследования влияния конечной длительности возбужденного состояния на послесвечение отдельных линий Eu^{3+} были исследованы спектры фосфо́ров ThO_2-Eu и $Th(SO_4)_2ThO_2$-Eu (как оказалось, они имеют почти одинаковые свойства). Специально сконструированная искровая фосфороскопическая установка позволила осуществлять импульсное возбуждение длительностью $\sim 10^{-5}$ сек и наблюдать послесвечение в интервале от $3 \cdot 10^{-4}$ до $4 \cdot 10^{-2}$ сек после прекращения возбуждения.

Было найдено, что отдельные линии фосфо́ра затухают по-разному. При этом яркость некоторых линий не только не уменьшается после прекращения возбуждения, а наоборот, в течение некоторого времени увеличивается. Особенно сильно эта аномалия проявляется у линии 590 $m\mu$, яркость которой возрастает почти на 50% вплоть до $2 \cdot 10^{-3}$ сек после прекращения возбуждения, после чего начинается довольно резкий спад.

Объяснение этого необычного хода послесвечения состоит в том, что благодаря большому кратковременному возбуждению в начале послесвечения концентрация возбужденных ионов Eu^{3+} мала. В течение некоторого времени рекомбинация идет быстрее высвечивания, и происходит накопление числа возбужденных ионов. В дальнейшем скорость рекомбинации уменьшается, и, когда она становится меньше скорости высвечивания, начинается спад яркости. Это позволяет по кривой послесвечения найти величину τ для каждой линии, несмотря на рекомбинационность и отсутствие экспоненциального участка затухания.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДУ М. В. ФОКА

А. Н. Зайдель.— Установлена ли связь наблюдаемого времени жизни с положением верхнего уровня?

М. В. Фок.— Детально удалось исследовать достаточно хорошо шесть линий: одну линию, у которой $\tau = 3 \cdot 10^{-3}$, четыре линии, у которых τ меньше, чем 10^{-3}—$4 \cdot 10^{-4}$, и одну линию, у которой максимума нет, значит, τ еще меньше.

---

* Подробная статья опубликована в «Оптике и спектроскопии», 2, 127 (1957).

Линий в спектре европия очень много, причем систематика известна только довольно грубая. Расшифрованы только группы линий, которые часто перекрываются, а не отдельные линии.

Здесь можно только спросить, не получается ли, что линии, происходящие заведомо с одного уровня, имеют неодинаковое τ. Такого противоречия нет. Но подтверждения я тоже здесь не могу дать за недостаточностью этой расшифровки.

А. Н. Зайдель.— Почему не производились непосредственные измерения τ с использованием резонансного возбуждения фосфора при поглощении света в дискретных полосах поглощения Eu^{3+}?

М. В. Фок.— Дело в том, что поглощение соответствует запрещенным переходам. Мне удалось наблюдать поглощение редкоземельных ионов и даже удалось возбудить фосфор желтой линией ртути, но свечение получилось настолько слабое, что удалось только снять спектр и то с недодержкой при полном времени затухания.

А. Н. Зайдель.— Каждый из верхних уровней иона Eu^{3+}, с которых происходят переходы, ответственные за излучаемую люминесценцию, расщеплен в поле кристаллической решетки. Расстояние между компонентами расщепления порядка десятков $см^{-1}$, т. е. мало по сравнению с kT. Поэтому, если τ для данного уровня $\sim 10^{-3}$ сек, то за это время должно установиться больцмановское распределение по подуровням возбужденного терма. Следовательно, линии, соответствующие переходам с разных подуровней одного терма, должны приводить к одинаковым значениям τ, и число наблюденных значений τ не может превышать числа верхних электронных уровней, с которых происходят переходы. По-видимому, число таких уровней не больше двух или трех.

М. В. Фок.— С моей точки зрения, совершенно не обязательно, чтобы для всех подуровней одного и того же уровня было одинаковое τ. Хотя между ними и малые расстояния в смысле энергетическом, но вероятность перехода с одного подуровня на другой очень мала. Для этого нужно, чтобы произошло значительное смещение окружающих ионов, которое вызовет расхождение подуровней, тогда система перейдет с одного уровня на другой. Потенциальный барьер между ними очень большой, и перераспределение между этими подуровнями может не происходить. Если оно не происходит, то тогда запрет снимается.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

Ф. И. ВЕРГУНАС

ЗАКОН ЗАТУХАНИЯ ПОСЛЕСВЕЧЕНИЯ ЦИНК-СУЛЬФИДНЫХ ФОСФО́РОВ ВБЛИЗИ И В ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУРНОГО ТУШЕНИЯ *

Для объяснения опытных закономерностей послесвечения цинк-сульфидных фосфоров, наблюдаемых вблизи и в области температурного тушения, сделано развитие теории Адировича. В последней учтены тушение бимолекулярного типа и необходимость активации процессов безызлучательной рекомбинации. Полученная система уравнений сведена к системе уравнений Адировича и решена для условия малости жизни электронов в зоне проводимости. Закон затухания получен в виде трех уравнений. В отличие от закона затухания Адировича, параметр γ, равный отношению вероятностей локализации к сумме вероятностей рекомбинации, сопровождающейся и не сопровождающейся излучением, является функцией температуры.

Температурный ход γ обусловливает изменение закона затухания в области тушения. Параметр γ остается постоянной величиной вблизи тушения и уменьшается в области тушения. Поэтому закон затухания послесвечения фосфоров вблизи тушения аппроксимируется дробной гиперболой, степень которой не меняется с температурой, в области же тушения степень гипербол с уменьшением γ растет приблизительно до 2,5. При дальнейшем повышении температуры кривые затухания аппроксимируются экспонентами, переходящими на далеких стадиях в дробные гиперболы. Чем выше температура и, следовательно, чем меньше γ, тем позже совершается этот переход. При уменьшении начальной светосуммы экспоненциальный участок уменьшается, гиперболический возрастает. Проведенный расчет показал, что при возбуждении фосфора не до насыщения характер влияния на закон затухания температуры и степени возбуждения остается тем же.

Переход дробной гиперболы в области тушения в экспоненту обусловлен уменьшением роли повторной локализации, переход экспоненты в гиперболу при ослаблении начальной светосуммы, наоборот, ее возрастанием.

Расчет, проведенный нами, показал, что

1) температурный ход светосуммы ν в области тушения меняется; энергия активации, определенная из зависимости ν от T вблизи тушения, равна $E/2$, где E — глубина уровней локализации, а в области тушения — $\frac{E+\Omega}{2}$, где Ω — энергия активации безызлучательных переходов;

2) смещения по оси $\lg t$ гипербол второго порядка, получаемых при слабых возбуждениях, соответствуют энергии E вблизи тушения и сумме $E + \Omega$ в области тушения;

3) из температурного хода постоянных времени экспонент, полученных в области тушения, может быть определена глубина уровней локализации E.

---

* Подробная статья опубликована в «Оптике и спектроскопии», 1, 416 (1956).

Как качественные, так и количественные закономерности, вытекающие из закона затухания, находятся в соответствии с опытными данными для цинк-сульфидных фосфóров.

Совпадение следствий закона затухания, полученного для идеального фосфóра, в котором предполагаются уровни локализации и центры излучения только одного вида, с закономерностями реальных фосфóров, в которых обычно имеется несколько сортов уровней, объясняется тем, что в реальном фосфóре легко могут осуществляться условия, близкие к условиям рассмотренной модели.

Томский гос. университет

Н. Л. ГАСТИНГ

ЗАТУХАНИЕ ПОСЛЕСВЕЧЕНИЯ Zn-Cu- и ZnS-Cu, Co-ФОСФÓРОВ ВБЛИЗИ И В ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУРНОГО ГАШЕНИЯ

(Краткое содержание доклада)

Проведены детальные экспериментальные исследования послесвечения ZnS-Cu- и ZnS-Cu, Co-фосфóров вблизи и в области температурного гашения. Измерено температурное гашение этих фосфóров.

Полученные закономерности сопоставлены с существующими теориями затухания с целью выяснения вида элементарного закона затухания послесвечения кристаллофосфóров.

Температурное гашение для ZnS-Cu-фосфóра измерено в интервале температур 300÷700° K и для ZnS-Cu, Co — в интервале 100÷600° K.

Измерено затухание послесвечения данных фосфóров при различных условиях возбуждения и при разных температурах.

Найдено, что для ZnS-Cu-фосфора при равновесном слабом возбуждении в области температур 398÷425° K затухание послесвечения протекает по гиперболам с постоянным наклоном, при более высоких температурах (430÷510° K) — по дробным гиперболам, наклон которых растет с увеличением температуры.

При равновесном сильном возбуждении кривые затухания представляют собой снова гиперболы с постоянным наклоном в области температур 397÷430° K — области вблизи гашения, а при более высоких температурах (459÷477° K) получены переходные кривые с экспоненциальными участками на начальных стадиях затухания, возрастающими по мере роста температуры или интенсивности возбуждающего света. При еще более высоких температурах (498÷510° K) получены чистые экспоненты.

При мгновенном возбуждении в той же области гашения (481÷ 512° K) получены гиперболы второго порядка.

Для ZnS-Cu, Co-фосфóра наблюдаются те же качественные закономерности послесвечения, за исключением гипербол с постоянным наклоном, которые отсутствуют, так как для нашего ZnS-Cu, Co-фосфóра вообще не наблюдалось постоянство интенсивности свечения во время возбуждения.

Результатом эксперимента является тот факт, что для одного и того же образца фосфóра получены все основные виды закона затухания послесвечения: экспонента, гипербола второго порядка и дробная гипербола в одном и том же интервале температур.

Из кривых затухания послесвечения и гашения вычислена энергия активации U, необходимая для температурного гашения, глубина действующих уровней локализации ε и энергия $\varepsilon + \Omega$ (где Ω — энергия активации безызлучательных процессов в фосфо́ре). Данные значения энергий найдены из температурного хода светосумм, из сдвига гипербол и из температурного хода постоянной времени затухания («наклона» экспонент).

Полученные результаты, как качественные, так и количественные, находятся в хорошем согласии с теоретическим законом Адировича, дополненным Ф. И. Вергунас с учетом тушения бимолекулярного типа.

Хорошее согласие экспериментальных закономерностей, полученных нами для реальных фосфо́ров, с теоретическим законом, выведенным для идеального фосфора, обладающего уровнями локализации одного сорта и центрами свечения одного типа, объясняется тем, что в определенной исследуемой области температур в наших фосфо́рах проявляли себя уровни локализации лишь одной глубины и центры свечения одного сорта. Такое заключение подтверждается нашими количественными результатами.

Из эксперимента следует, что ни экспонента, ни гипербола второго порядка не являются элементарным законом затухания послесвечения указанных фосфоров; элементарным законом является закон Адировича — Вергунас, аппроксимируемый в общем случае дробной гиперболой и содержащий экспоненту и гиперболу второго порядка в качестве частных случаев.

Томский гос. университет

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

В. В. НУВАРЬЕВА

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАТУХАНИЯ ПОСЛЕСВЕЧЕНИЯ ZnS-Mn- И ZnS-Cu, Fe-ФОСФО́РОВ В ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУРНОГО ГАШЕНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

(Краткое содержание доклада)

Работа посвящена исследованию затухания послесвечения двух цинк-сульфидных фосфо́ров, у которых в послесвечении принимают участие уровни локализации различной глубины.

Установлено, что законы затухания ZnS-Cu, Fe, (10^{-5} г/г) и ZnS-Mn (10^{-3} г/г)-фосфо́ров при длительном равновесном возбуждении на начальных стадиях вблизи и в области гашения слагаются по крайней мере из трех экспонент для первого фосфо́ра и из двух — для второго.

На далеких стадиях затухание гиперболическое: $I = At^{-\alpha}$ ($\alpha \leqslant 2$).

При нагревании происходит увеличение скорости затухания, у обоих фосфо́ров растет наклон экспонент, а у ZnS-Cu, Fe — увеличивается и степень α дробных гипербол. С уменьшением интенсивности возбуждающего света в том же температурном интервале в затухании уменьшается доля экспоненциального и увеличивается доля гиперболического высвечивания, скорость которого в свою очередь уменьшается.

Сделан вывод, что общий вид экспериментальных кривых затухания и их поведение при изменении температуры фосфо́ра и интенсивности возбуждения хорошо согласуется с теоретическим законом затухания типа закона Адировича, развитым учетом температурного гашения.

Экспоненты не являются следствием наличия темновой проводимости или процессов мономолекулярного гашения при бимолекулярной схеме свечения; причиной экспонент является отсутствие повторных захватов электронов.

Экспоненты в затухании могут быть описаны зависимостью $I = I_0 e^{-pt}$, где $p = p_0 e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$ — вероятность термического высвобождения электронов, захваченных на уровни локализации глубины ε. Это качественно подтверждается совпадением числа экспоненциальных процессов, из которых слагается затухание (оно определяется числом звеньев ломаной у кривых затухания в координатах $\lg I, t$) с числом пиков термовысвечивания, каждый из которых обусловлен электронами, освобождающимися с уровней захвата только одной глубины. Энергия активации ε, определенная из температурного хода постоянной времени экспонент затухания, с точностью до 30% совпадает с глубиной ε уровней захвата, определенной из эксперимента по термовысвечиванию.

Известно, что для любого цинк-сульфидного фосфо́ра $p_0 = 10^{8\pm1}$ сек$^{-1}$; в большинстве случаев каждый фосфо́р характеризуют единственным значением «частоты попыток выброса». Нами же для каждого сорта уровней захвата из эксперимента по затуханию послесвечения найдено свое значение p_0. Возможное подтверждение истинности определенных значений p_0 найдено в частотных зависимостях тангенса угла диэлектрических потерь для цинк-сульфидных фосфо́ров.

Томский гос. университет

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

Ю. Л. ЛУКАНЦЕВЕР и Л. Р. КРАСОВСКАЯ *

ИССЛЕДОВАНИЕ УРОВНЕЙ ЛОКАЛИЗАЦИИ ЭЛЕКТРОНОВ В ФОСФО́РЕ ZnS-Cu

Введение. Мето́дика эксперимента

Исследованию кинетики люминесценции в цинксульфидных фосфо́рах посвящено большое количество работ. Тем не менее литературные данные, касающиеся одних и тех же свойств одинаковых по химическому составу фосфо́ров, с одинаковой концентрацией активатора, нередко противоречат друг другу. Это можно в какой-то мере объяснить некоторыми различиями в условиях приготовления фосфо́ров, степенью чистоты исходных веществ, различием применяемых плавней и т. д. Указанные обстоятельства часто затрудняют сравнение результатов, полученных разными авторами.

Поэтому представляет интерес проведение комплексного изучения одного и того же объекта, находящегося в одинаковых условиях опыта, различными методами и сравнение полученных результатов.

В настоящей работе излагаются результаты исследования уровней захвата фосфо́ра** ZnS-Cu (10^{-4} г/г$^{-7}$, температура прокалки 1100°, плавень NaCl) при помощи двух оптических методов: метода термического высвечивания и метода, основанного на изучении закономерностей затухания вблизи и в области температурного тушения люминесценции.

Люминесценция фосфо́ра возбуждалась фильтрованным светом ртутной лампы ПРК-4 (365 mμ). Свет люминесценции направлялся через фильтр, выделявший зеленую полосу свечения фосфо́ра, на фотоэлектронный умножитель типа ФЭУ-17, связанный с усилителем.

Сигнал поступал далее на регистратор. В случае съемки кривых затухания регистратором служил электронный осциллограф типа Э0-7, специально переконструированный для этой цели, а в случае съемки кривых термического высвечивания — короткопериодный зеркальный гальванометр. Кривые термического высвечивания снимались со скоростью нагрева 0,87 град сек$^{-1}$, постоянство которой было обеспечено в широком температурном интервале 123÷550° К.

Результаты определения энергетических глубин уровней локализации методом анализа кривых термического высвечивания

На рис. 1 (кривая *а*) приведена кривая термического высвечивания изучаемого фосфо́ра (температура возбуждения 125 К°).

Кривая имеет три максимума (*I*, *II*, *III*), находящихся соответственно при температурах 155—158°, 218—222° и 295—298° К. Наличие трех пиков в термовысвечивании указывает на то, что мы имели дело с так называемым кислородным фосфо́ром, имеющим три группы уровней локализации электронов [1].

Так как было желательно рассмотреть процесс заселения каждой из трех групп уровней локализации, а также определить энергетические глу-

* Доложено Ф. И. Вергунас.

** Фосфо́р получен из лаборатории люминесценции Физического института Академии наук СССР.

бины этих уровней, необходимо было экспериментально найти условия, при которых можно было бы отделять пики термовысвечивания один от другого.

Это оказалось возможным осуществить двумя путями.

1. Фосфо́р возбуждался при различных температурах, после чего снимались кривые термовысвечивания. Серия кривых, снятых таким образом, приведена на рис. 1. Из этих данных видно, что при температуре 200° К электроны, запасаемые на наиболее «мелкой» по глубине группе уровней

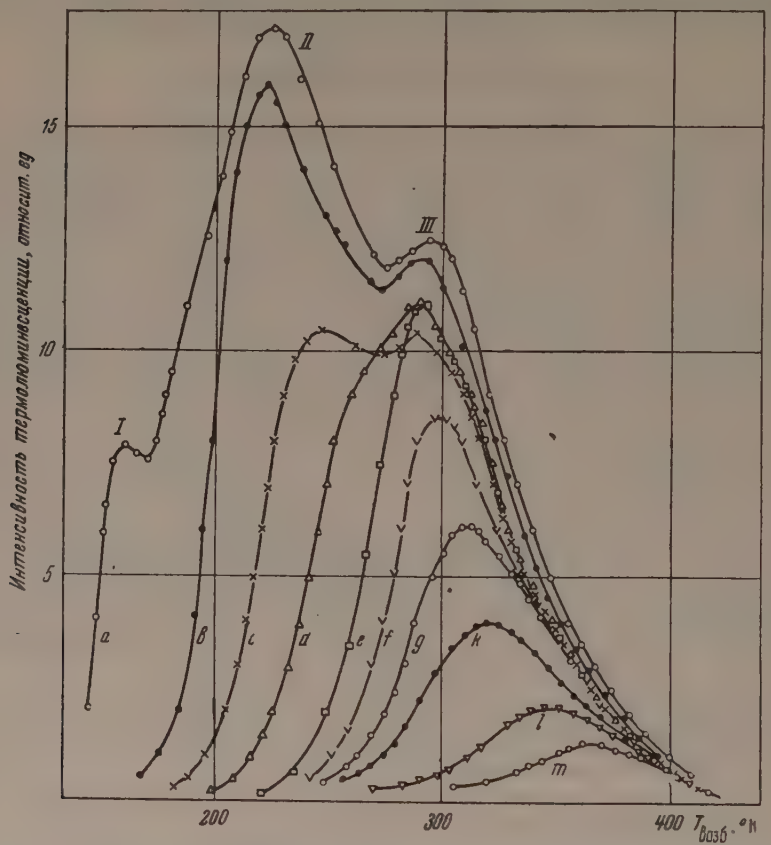


Рис. 1. Кривые термовысвечивания ZnS-Cu-фосфо́ра при разных температурах возбуждения ($T_в$): a — 125, b — 197, c — 231, d — 250, e — 269,5, f — 285,5, g — 297, k — 310, l — 332, m — 353° К

локализации, практически полностью высвечиваются. При температуре 270° К в термовысвечивании более не проявляются электроны, запасаемые на уровнях второй группы. При повышении температуры возбуждения выше 270° К начинает уменьшаться светосумма, запасаемая на уровнях третьей группы, а максимум этого пика смещается в сторону более высоких температур.

2. Фосфо́р возбуждался при наиболее низкой из достижимых в наших условиях температуре 123° К, затем прогревался до различных температур, после чего снимались кривые термического высвечивания. Результаты, полученные таким образом, аналогичны результатам, приведенным на рис. 1. В этом случае смещения максимума третьего пика не наблюдалось. Отделение пиков термовысвечивания один от другого производилось путем вычитания из кривой, имеющей три максимума (кривая a, рис. 1), кривой, имеющей два максимума (кривая b), и, соответственно — из кривой,

имеющей два максимума (кривая *b*), кривой, имеющей один максимум (кривая *e*). Светосуммы, проявляющиеся в термовысвечивании, измерялись планиметрически.

Зависимость светосумм, запасаемых на уровнях локализации всех трех групп, от температуры возбуждения фосфо́ра приведена на рис. 2. Видно, что при температурах, при которых более мелкая группа уровней локализации в значительной мере освобождается от электронов, более глубокая группа еще заполнена электронами. Из рис. 2 следует также, что, начиная с температуры ~250° К, термолюминесценция обусловлена электронами, освобождаемыми только с одной, наиболее глубокой группы уровней локализации.

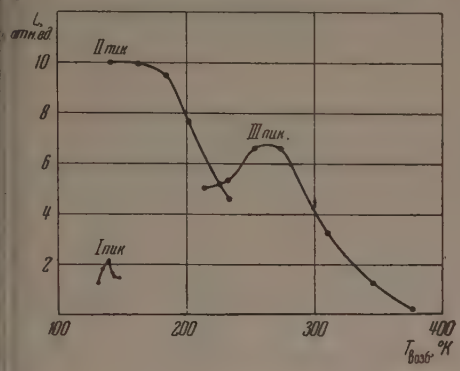


Рис. 2. Зависимость светосумм, запасаемых на уровнях локализации ZnS-Cu-фосфо́ра, от температуры возбуждения

Для определения энергетических глубин ε уровней локализации электронов были использованы различные способы: методы анализа кривых термического высвечивания, предложенные В. В. Антоновым-Романовским [2], Урбахом [3], а также способ измерения ε из температурного хода светосумм, проявляющихся в термовысвечивании [4].

Результаты определения энергетических уровней локализации описанными способами сведены в следующую таблицу.

Автор	Формула	ε, eV		
		пик I	пик II	пик III
В. В. Антонов-Романовский	$I = n^2 p_0 e^{-\varepsilon/kT}$	—	0,151	0,28
	$I = n_0^2 p_0 e^{-\varepsilon/kT}$	0,174	0,20	0,29
	$I = \frac{B}{p_0 c^2} e^{\varepsilon/kT}$	—	—	0,27
Урбах	$\varepsilon = \frac{2kT_m^2 I_m}{L}$	0,12	0,16	0,28
В. А. Ястребов [9]	$L = L_0 e^{\varepsilon/2kT}$	—	—	0,32

Из таблицы видно, что результаты определения ε для одних и тех же групп уровней локализации различными способами достаточно удовлетворительно совпадают между собой.

Результаты определения энергетических глубин уровней локализации методом анализа кривых затухания вблизи и в области температурного тушения люминесценции

Начало температурного тушения люминесценции исследуемого фосфо́ра, по данным наших измерений, наблюдается при температуре 400—415°К, а энергия активации тушения U равна 0,67 eV.

Для определения энергетических глубин уровней локализации электронов вторым методом мы воспользовались некоторыми следствиями, вытекающими из элементарного закона затухания Э. И. Адировича [5], развитого в работе Ф. И. Вергунас [6].

1. При малых, стремящихся к нулю значениях параметра γ, равного отношению вероятности захвата электронов уровнями локализации данной глубины к сумме вероятностей рекомбинации с излучением и без излучения, закон затухания послесвечения описывается формулой:

$$I = I_0 e^{-pt}, \tag{1}$$

где I_0 — интенсивность люминесценции в момент времени $t = 0$, p — вероятность теплового выброса электронов с уроней локализации данного сорта. Причем

$$p = p_0 e^{-\varepsilon/kT}. \tag{2}$$

Таким образом, пользуясь (2), можно определить интересующую нас величину ε по температурному ходу p.

2. Вблизи тушения справедлив следующий закон изменения светосумм с температурой:

$$L = L_0 e^{\varepsilon/2kT}, \tag{3}$$

где L_0 — величина, не зависящая от температуры.

Таким образом, пользуясь (3), возможно также определить интересующую нас величину ε.

3. В области температурного тушения люминесценция светосумма меняется по закону:

$$L = L_{01} e^{\frac{\varepsilon+\Omega}{2kT}}, \tag{4}$$

где Ω — энергия активации процессов безызлучательной рекомбинации, L_{01} — величина, не зависящая от температуры.

Из (4) следует, что по температурному ходу светосумм в указанной области возможно определить величину $\varepsilon + \Omega$.

На рис. 3 представлены некоторые экспериментальные кривые затухания исследуемого фосфо́ра, снятые при различных температурах и при большой интенсивности возбуждающего света, условно принятой за 100%.

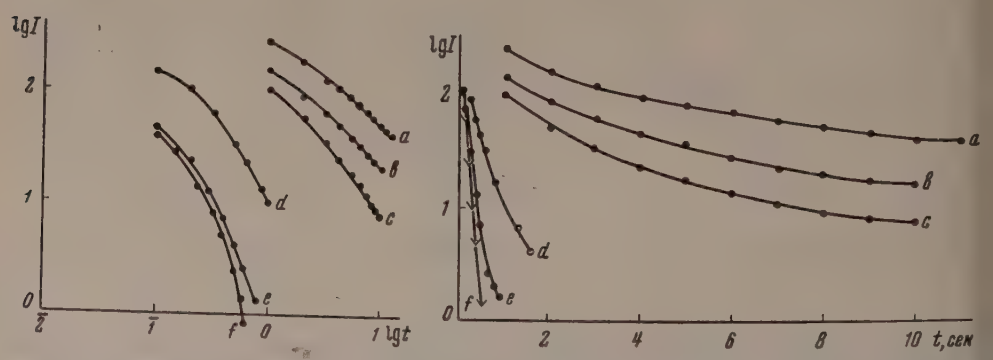


Рис. 3. Кривые затухания ZnS-Cu-фосфо́ра при разных температурах (интенсивность возбуждения E_{max}): a — 298, b — 360, c —392, d—463, e —500, f —508°K

Из рассмотрения этих данных следует, что закономерность затухания при переходе в область температурного тушения люминесценции меняется.

Если вблизи тушения значительный процент светосуммы высвечивается по гиперболическому закону (кривые a, b, c), то при переходе в область температурного тушения, по мере увеличения температуры увеличивается доля экспоненциальных участков, наблюдающихся на начальных стадиях затухания (кривые d, e). При достаточно высоких температурах закон затухания целиком описывается экспонентой (кривая f).

По наклону прямых, описывающих экспоненциальные участки затухания (в координатах $\lg I$, t), определялись значения p, а по температурному

ходу последних было найдено из многих серий измерений значение $\varepsilon = 0{,}32$ eV. Светосуммы, проявляющиеся в затухании, измерялись планиметрически. В области вблизи температурного тушения люминесценции температурный ход светосумм в координатах $\lg L$ $1/T$ достаточно точно описывался прямой, т. е. выполнялась закономерность (3). По наклону таких прямых была определена величина $\varepsilon = 0{,}310$ eV.

Температурный ход светосумм в области температурного тушения люминесценции (с учетом поправок на роль тушащих процессов) в координатах $\lg L$, $1/T$ описывался прямой, по наклону которой было определено значение:

$$\varepsilon + \Omega = 0{,}80 \text{ eV}.$$

Снятие кривых затухания было произведено также при ослаблении интенсивности возбуждающего света до 7% от первоначальной. Соответствующая серия кривых изображена на рис. 4. Рассмотрение этих данных показывает, что наклоны гипербол по сравнению со случаем 100%-ного возбуждения уменьшаются, а экспоненциальные участки появляются при более высоких температурах. Затухание при температуре 508° K в случае возбуждения неослабленным светом, целиком протекающее по экспоненциальному закону, при ослаблении до 7% лишь частично подчиняется это-

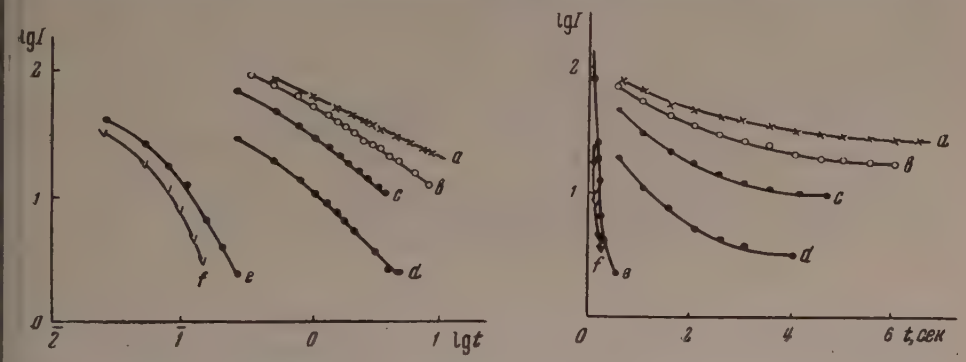


Рис. 4. Кривые затухания ZnS-Cu-фосфóра при разных температурах (интенсивность возбуждения 0,07 E_{max}): *a* — 292, *b* — 360, *c* — 392, *d* — 460, *e* — 500, *f* — 508°K

му закону, а «хвост» кривой ложится на гиперболу (кривая *f*, рис. 4). Из температурного хода светосумм, по данным рис. 4, определялись указанным выше образом значения энергий ε и $\varepsilon + \Omega$. Они оказались соответственно равными 0,34 и 0,75 eV. Результаты определения энергетических глубин уровней локализации вторым методом приведены ниже.

	ε, eV
Из температурного хода постоянных времени экспонент	0,310
Из температурного хода светосумм вблизи тушения:	
сильное возбуждение	0,315
слабое возбуждение	0,340
	$\varepsilon + \Omega$ eV
Из температурного хода светосумм в области тушения:	
сильное возбуждение	0,80
слабое возбуждение	0,75

Из сравнения приведенных данных между собой видно, что различные способы определения ε и $\varepsilon + \Omega$ из кривых затухания, снятых при различных интенсивностях возбуждающего света, приводят к согласующимся (с точностью до 10 %) результатам. Сравнение результатов, полученных для энергий локализации электронов наиболее глубокой группы уровней методами термического высвечивания, и анализ кривых затухания свидетельствует о совпадении значений ε в пределах ошибок эксперимента.

Выводы

1. Определение энергий, требующихся для освобождения электронов с наиболее глубоких уровней локализации, произведено тремя независимыми способами: а) из анализа кривых термического высвечивания, б) из анализа закономерностей затухания фосфо́ра в области температурного тушения и в) из температурного хода светосумм в области вблизи температурного тушения люминесценции.

Все три способа дают результаты, совпадающие в пределах ошибок измерений.

2. В том температурном интервале, в котором фосфо́р ведет себя как идеальный (т. е. послесвечение определяется освобождением электронов с уровней локализации только одной группы), можно применять метод анализа затухания для определения энергетической глубины этих уровней (см. также [7—8]).

Авторы глубоко благодарны Ф. И. Вергунас за тему настоящей работы и ценные советы при ее выполнении.

Томский гос. университет

Цитированная литература

1. Hoogenstraaten W., J. Electroch. Soc., **100**, 356 (1953).
2. Антонов-Романовский В. В., Изв. АН СССР, Серия физич., **10**, 477 (1946).
3. Urbach Wien Ber. IIa, **139**, 353 (1930).
4. Жукова И. В., ДАН СССР, **103**, 1001 (1955).
5. Адирович Э. И., Некоторые вопросы теории люминесценции кристаллов.— Гостехиздат (1951).
6. Вергунас Ф. И., Оптика и спектроскопия, **1**, 416 (1956).
7. Вергунас Ф. И. и Гастинг Н. Л., ЖЭТФ, **28**, 252 (1956).
8. Нуварьева В. В., Диссертация (1955).
9. Ястребов В. А., Труды ФИАН, **3**, 123 (1946).

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДАМ Ф. И. ВЕРГУНАС, Н. Л. ГАСТИНГ, В. В. НУВАРЬЕВОЙ, Ю. Л. ЛУКАНЦЕВЕР и Л. Р. КРАСОВСКОЙ

Ч. Б. Лущик.— Считаете ли Вы, что Ваше рассмотрение относится только к цинк-сульфидным фосфо́рам или их можно распространить на другие фосфо́ры, в частности на щелочно-галоидные?

Ф. И. Вергунас.— Мы не исследовали щелочно-галоидных фосфо́ров. Возможно, что там будут какие-то другие детали. Мы распространяем эти представления только на цинк-сульфидные фосфо́ры.

М. В. Фок.— Где происходят безызлучательные переходы по вашей схеме — в центре люминесценции или вне его?

Ф. И. Вергунас.— Безызлучательные переходы совершаются не внутри центра лиминесценции, потому что при этом γ не менялось бы с температурой.

М. В. Фок.— Может быть, это рекомбинация локализованного электрона со свободной дыркой?

Ф. И. Вергунас.— Я не предлагаю определенного механизма безызлучательных переходов, так как у меня нет для этого пока экспериментальной базы. Я только утверждаю, что кинетика тушения послесвечения — бимолекулярная.

М. В. Фок.— Вы говорили, что при выключении возбуждающего света начинает действовать бимолекулярный механизм тушения. Почему он выключается в момент действия возбуждающего света? Это происходит скачком?

Ф. И. Вергунас.— Да, скачком. Причины, почему происходит изменение кинетики тушения, мне не ясны. Чтобы объяснить опытные закономерности, мы вынуждены были принять, что мономолекулярный тип тушения после выключения возбуждения переходит в бимолекулярный. Нас заставили это сделать экспериментальные зависимости для послесвечения. Может быть, дальнейшие исследования объяснят, почему это происходит.

В. В. Антонов-Романовский.— Для безызлучательного перехода вы пишите:

$$\frac{dn}{dt} = -ANn - A_0Nn,$$

где N — концентрация электронов, а n — концентрация ионизованных центров свечения.

Вы сказали, что неизвестно, где это происходит.

Если вы пишете: A_0Nn — число актов рекомбинации с ионизованными центрами свечения без излучения, значит, это происходит без излучения в центре свечения.

Ф. П. Вергунас.— Это может быть так: свободный электрон может рекомбинировать с центром, садясь на какой-то уровень, с которого совершается переход с излучением, кроме того, электрон может рекомбинировать с центром свечения, садясь на какой-то другой энергетический уровень, с этого второго уровня он переходит в основное состояние без излучения. Рекомбинация электрона со вторым уровнем требует термической активации.

Ч. Б. Лущик.— Как вы учитываете в вашей теории наличие дырочных процессов в кристаллофосфо́рах? Для ряда кристаллофосфо́ров дырочные процессы играют существенную роль. Насколько я понимаю, в вашей схеме дырочные процессы полностью выпущены из рассмотрения. Чем это можно мотивировать?

Возможны различные методы определения γ — не только по затуханию, по которому это сделать трудно. В подтверждение вашего основного аргумента, что γ в области тушения падает с температурой, необходимы были бы независимые экспериментальные данные, кроме измерения кривых затухания.

Ф. П. Вергунас.— Мы измеряли абсолютные значения и температурный ход γ, но эти измерения не доведены до конца и поэтому мы о них не докладываем. Абсолютные значения γ мы определяли, анализируя кривые затухания. Для определения γ нам нужно было знать вероятность термического высвобождения локализованных электронов и значения светосумм, сооветствующих различным интенсивностям послесвечения. Все эти величины были определены нами экспериментально. Вблизи тушения γ оказалось больше единицы, в области тушения γ уменьшалось, стремясь к нулю. Такой характер зависимости γ от T мы получили как при сильном возбуждении фосфо́ра, так и при слабом. Мы не докладывали эти результаты, так как нужна еще многократная их проверка, нужно сделать эти измерения не на одном фосфо́ре, а на нескольких.

Дырочные процессы мы не учитывали. Возможно, что они и имеют место, но в цинк-сульфидных фосфо́рах это существенным образом не сказывается на закономерностях послесвечения. Экспериментальные закономерности находятся в соответствии с законом, полученным без учета дырочных процессов.

Н. А. Толстой.— Начиная от какой доли яркости при постоянном возбуждении изучались кривые послесвечения?

Ф. И. Вергунас.— Для всех фосфо́ров, кроме ZnS-Cu, затухание которого снималось осциллографом, измерения начинались через 0,5—0,7 сек после выключения возбуждающего света. В случае ZnS-Cu, Co-фосфо́ров после выключения возбуждающего света яркость в течение какого-то малого отрезка времени не изменялась, а потом начинала спадать. В случае ZnS-Zn-фосфо́ра наблюдался скачок яркости, но насколько яркость спадала, сейчас не могу сказать.

В случае ZnS-Cu с плавнем NaCl измерения производились при помощи электронного умножителя и осциллографа. В этом случае измерения затухания начинались сразу же после выключения возбуждения.

Ч. Б. Лущик. — Есть ли уверенность, что пик термовысвечивания ZnS-Cu является элементарным? У щелочно-галоидных кристаллофосфо́ров пики термовысвечивания настолько тесно расположены, что часто перекрываются. Пик, который принимается за элементарный широкий пик, часто оказывается неэлементарным. Исследовался ли у вас третий пик термовысвечивания на элементарность?

Ф. В. Вергунас.— Метод, предлагаемый В. В. Антоновым-Романовским, позволяет определить глубину уровней локализации. Анализируя левую и правую части кривой, мы получили значения 0,27—0,28, 0,29 eV. Это дает право думать, что если данный пик и не элементарный, то набор энергий, который входит в состав этого пика, имеет не очень большой разброс.

Ч. Б. Лущик.— Как Вы относитесь к результатам Бьюба, который на этих фосфо́рах показал, что при скоростях, в 10 раз меньших, чем у вас, этот пик приобретает структуру, и из этого явно следует, что этот пик не элементарный. Кроме того, о неэлементарности этого пика свидетельствует то, что при высвечивании часть уровней захвата постепенно не только смещается в сторону высоких температур, но и сужается.

Ф. П. Вергунас. — Мы снимали эти кривые не только при скорости 0,8 град $сек^{-1}$, но и при меньших скоростях (0,2 град $сек^{-1}$); при этом мы различали структуру на втором пике, а на третьем пике такой явной структуры не заметили. Все зависит от того, как приготовлен фосфо́р. Может быть, при одном способе приготовления этот пик на самом деле элементарный, при другом способе приготовления может появиться структура. Такая возможность, конечно, не исключается. Возможно, фосфо́р Вьюба был приготовлен другим способом, чем наш фосфо́р.

М. В. Фок.— Прослушанные доклады представляют собой скорее один доклад, разделенный на три части, и я буду выступать по всем этим докладам одновременно.

Я хочу указать на то, что внезапное изменение механизма тушения с мономолекулярного на бимолекулярный, происходящее при выключении возбуждающего света, является совершенно необъяснимым. Как видно из докладов, возбуждающий свет не действует непосредственно на безызлучательные переходы, и поэтому нет причин,

заставляющих механизм тушения измениться скачкообразно в момент выключения возбуждения. С другой стороны, по-видимому, наблюдаемые явления можно объяснить, если учесть наличие уровней локализации электронов нескольких глубин. Как показал Г. М. Элиашберг, в этом случае затухание должно идти по сложной кривой, имеющей вначале экспоненциальный участок. На существенную роль уровней нескольких сортов указывает также неоднозначность хода затухания при разных способах возбуждения (кратковременного и длительного) при одних и тех же яркостях и светосуммах. Это показывает также, что к данным фосфо́рам неприменимо уравнение Адировича, которое автор широко использует.

В. В. Антонов-Романовский.— В добавление к замечаниям М. В. Фока можно отметить следующее.

1. Формула Адировича дает кривую, отличающуюся от гиперболы второго порядка только при значительном заполнении уровней захвата. Так как даже при низких температурах уровни заполняются только частично, то что будет при высоких? Из данных самого докладчика следует, что при нагревании светосумма уменьшается соответственно в $e^{\varepsilon/kT}$ (больцмановский фактор) раз, где ε — несколько десятых eV. Поэтому с нагреванием светосумма уменьшается на несколько порядков, т. е. заполнение уровней становится ничтожно малым, и тогда из формулы Адировича нельзя получить ничего, кроме гиперболы второго порядка.

2. Переход одного вида тушения в другой в момент выключения возбуждающего света мне тоже кажется странным и непонятным. Кроме того, автор предполагает, что тушение внутреннее (это также следует из анализа формулы, описывающей кинетику), т. е. не зависит от интенсивности возбуждающего света. Но ведь в области температурного тушения нелинейные эффекты как раз чрезвычайно сильны. Таким образом, в области сильного тушения обойтись без движения дырок никак нельзя. Поэтому я считаю, что объяснение, даваемое автором, не обосновано.

Ч. Б. Лущик.— Ф. И. Вергунас и ее сотрудниками получен богатый экспериментальный материал о послесвечении ZnS-фосфо́ров. Мне хотелось бы сделать несколько замечаний об интерпретации этого материала.

1. Ф. И. Вергунас не учитывает наличия в кристаллофосфо́рах «дырочных процессов», существование которых с несомненностью доказано, например, для щелочно-галоидных фосфо́ров. Если учесть эти процессы, то для «идеального фосфо́ра» закон затухания будет определяться следующим уравнением:

$$-\frac{dn}{dt} = p^- n \frac{\varepsilon^- p \cdot n}{\varepsilon_p^- n + \varepsilon_з^- (N^- - n)} + p^+ n \frac{\varepsilon_p^+ n}{\varepsilon_p^+ n + \varepsilon_з^+ (N^+ - n)},$$

где p^-, p^+ — вероятности тепловой ионизации электронных и дырочных уровней захвата, ε_p^-, ε_p^+, $\varepsilon_з^-$, $\varepsilon_з^+$ — эффективные сечения рекомбинации и захвата N^- и N^+ — число уровней захвата.

Этот закон — естественное обобщение закона Адировича, предложенное мною 2 года назад, а может быть, и кем-нибудь до меня.

2. Зависимость параметра $\gamma = \frac{\varepsilon_з}{\varepsilon_p}$ от температуры получается Ф. И. Вергунас из данных по затуханию фосфо́ров. Интерпретация данных по затуханию обычно сложна и часто неоднозначна. Мне кажется, что такой важный (основной) вывод предлагаемой теории должен быть подтвержден более прямыми опытами.

Для щелочно-галоидных фосфо́ров наш сотрудник И. Яэк определил величину γ при 120 и 300° K путем сравнения спектров возбужденного поглощения KCl, $CaCl_2$ и HgCl до и после освещения в F-полосе при разных температурах. Им показано, что γ растет при увеличении температуры от 120 до 300° K в несколько раз. Таким образом, определение температурной зависимости γ прямыми опытами вполне возможно. Для этой цели очень хороши абсорбционные опыты.

3. Прежде чем утверждать, что наблюдавшийся закон затухания элементарен, необходимо убедиться в том, что электроны освобождаются с уровней захвата одной глубины. Мне кажется, что пик термовысвечивания, проводившийся в работе, неэлементарен (ср. с данными Бьюба). Сложность спектра уровней захвата может существенно сказаться на полученных результатах.

Г. М. Элиашберг. — Мне хотелось бы отметить, что соответствие экспериментальных кривых затухания, которые демонстрировались докладчиком, теоретическому закону затухания Адировича—Вергунас, является кажущимся. В случае экспериментальных кривых экспоненциальное на начальных стадиях затухание переходит в гиперболу с показателем α, меньшим чем 2. Теоретический закон затухания дает экспоненту на начальных стадиях, если отношение γ эффективного сечения захвата к эффективному сечению рекомбинации значительно меньше единицы. Однако в дальнейшем экспонента переходит в гиперболу второго порядка. Дробная гипербола с $\alpha < 2$ не может быть получена при $\gamma < 1$. При $\gamma > 1$ нет экспоненциального участка.

Недостатком теории является также и то, что форма кривой затухания определяется только параметром γ и не зависит от полной вероятности захвата. Последняя пропорциональна как эффективному сечению захвата, так и концентрации уровней захвата.

Ф. И. Вергунас.— Наши представления об изменении кинетики тушения при выключении возбуждения М. В. Фоку кажутся необоснованными. Эта гипотеза была выдвинута для того, чтобы объяснить наблюденные экспериментально зависимости. Далее М. В. Фок считает, что в наших фосфо́рах интенсивность послесвечения неоднозначно зависит от светосуммы, и приводит в качестве подтверждения кривые затухания, полученные при мгновенном и слабом длительном возбуждениях. Кривые были на самом деле разные, но разными были и начальные светосуммы, запасенные в этих двух случаях. М. В. Фок и Г. М. Элиашберг обещали объяснить полученные нами закономерности послесвечения уровнями локализации двух сортов, но в своих выступлениях они не дали этого объяснения. Поэтому мне не ясно, можно ли объяснить с точки зрения уровней локализации двух сортов все полученные нами качественные и количественные закономерности. Кроме того, для такой гипотезы у нас нет экспериментальной базы: на кривой термовысвечивания мы наблюдали только один пик, если фосфо́р возбуждался при комнатной температуре и выше. Далее, М. В. Фок считает, что при снятии кривых затухания у нас интенсивность менялась очень мало. Это справедливо не для всех фосфо́ров. В случае ZnS-Cu, Co интенсивность менялась почти на три порядка.

В. В. Антонов-Романовский считает, что если пользоваться представлениями Э. И. Адировича, то в области температурного тушения, где светосумма намного меньше, чем светосумма, максимально возможная, мы ничего, кроме гиперболы второго порядка, получить не можем.

Все зависит от значения γ; при γ, близком к нулю, даже при очень малых остаточных светосуммах будет наблюдаться экспонента.

Ч. Б. Лущик считает, что закон Э. И. Адировича нужно обобщить на наличие дырочных процессов и тогда это будет элементарный закон затухания.

Я считаю, что при выборе элементарного закона затухания нужно исходить из эксперимента. Если он требует, чтобы дырочные процессы фигурировали в элементарном законе, их нужно вводить; если для объяснения эксперимента дырочные процессы не нужны, то вводить их в элементарный закон затухания нет никакого смысла.

Ч. Б. Лущик считает, что рост параметра γ, наблюденный им для щелочно-галоидных фосфоров при температурах, более низких, чем комнатная, противоречит нашим представлениям об уменьшении γ в области тушения. Рост γ, наблюденный Ч. Б. Лущиком, можно объяснить необходимостью активации процесса локализации. Этот рост не противоречит спаду γ в области тушения.

В нашем фосфо́ре не было набора уровней, как утверждает Ч. Б. Лущик. Глубина уровней локализации оказалась одинаковой по анализу восходящей и ниспадающей частей кривой термовысвечивания. Из температурного хода светосуммы при сильном и слабом возбуждениях получались также одинаковые значения для глубины уровней локализации. Следовательно, затухание послесвечения определялось уровнями одной глубины.

Ответ Г. М. Элиашбергу. Наши построения теоретических зависимостей показали, что при $\gamma < 1$ экспонента на далеких стадиях затухания переходит в дробную гиперболу, а не в квадратичную, как Вы утверждаете.

Закон затухания с учетом температурного тушения зависит не только от параметра γ, но и от запасенной светосуммы. Об этом свидетельствует переход экспоненциального закона затухания в гиперболический при ослаблении интенсивности возбуждающего света.

Ч. Б. Лущик.— Метод определения γ при разных температурах, о котором я говорил, не требует знания числа уровней захвата и абсолютной величины запасенной светосуммы. Это прямой абсорбционный метод, ничего общего не имеющий с методом Сюй Сюй-юна (по отношению к которому критика Ф. И. Вергунас, по моему мнению, частично правильна).

Прямой эксперимент дает рост γ с температурой для щелочно-галоидных фосфоров.

В общем случае γ может как расти, так и падать с температурой.

Как показал Д. И. Блохинцев в 1945 г., процесс захвата электрона локальным уровнем и процесс рекомбинации могут требовать энергии активации $Q_з$ или $Q_р$. Поэтому

$$\gamma = \gamma_0 e^{-\frac{Q_з - Q_р}{kT}}.$$

Если $Q_з < Q_р$, то γ растет с температурой, если же $Q_з < Q_р$, то падает.

В щелочно-галоидных фосфо́рах, вероятно, $Q_з > Q_р$. Мне кажется, что по законам затухания трудно судить о величине γ. Основные положения теории Ф. М. Вергунас следует проверить более прямыми методами.

В. В. Антонов-Романовский. — Вы не ответили на вопрос о нелинейном эффекте. Вы утверждаете, что тушение внутреннее, а тогда следует, что нелинейности не может быть, в то время как на опыте она наблюдается. Если вы этим фактом пренебрегаете, то вы пренебрегаете существеннейшим моментом.

Вы не ответили также, насколько уменьшается при нагревании световая сумм (было сказано только, что она уменьшается), которая, согласно вашей формуле, пр увеличении температуры на 100° уменьшается на несколько порядков, и тогда и формулы Адировича ничего, кроме гиперболы второго порядка, получить нельзя Кроме того, из формулы Адировича дробная гипербола получается на небольшом участке. В координатах $\lg J$ и $\lg t$ прямая получается при изменении интенсивност свечения не более ~10 раз. Следует указать, что в книге Адировича сравнение теоре тических кривых с экспериментальными производится в разных системах координат теоретические — в координатах $\lg J$ и $\lg(1 + t)$, в то время как экспериментальные — в координатах $\lg J$ и $\lg t$.

Г. М. Элиашберг. — Возражения Ф. И. Вергунас ошибочны. Теоретическ закон затухания Адировича — Вергунас при значении параметра γ, меньшем един цы, не может дать на каком-либо участке гиперболу с показателем $\alpha < 2$. При $\gamma > 1$ отсутствует экспоненциальный участок. Возражение против второго замечания ка сается терминологии, а не существа вопроса.

В дополнение к сказанному я хочу отметить, что полученные Ф. И. Вергунас и е сотрудниками кривые затухания, вероятно, могут быть интерпретированы, если учест происходящее при затухании перераспределение электронов между уровнями захват различных сортов. Проведенный мной расчет, результаты которого были здесь доло жены, показывает, что по мере увеличения интенсивности возбуждения отклонени от плавного гиперболического затухания возрастает, как это и обнаруживается на опыте.

Ф. И. Вергунас. — Ч. Б. Лущик наблюдал рост γ с температурой для ще лочно-галоидных фосфоров, но это совершенно не противоречит нашим представле ниям, так как его измерения относятся к низким температурам, а не к области туше ния люминесценции, где, согласно нашим представлениям, γ с температурой должно падать.

Ответ В. В. Антонову-Романовскому. Наши представления о бимолекулярном характере тушения послесвечения не противоречат нелинейной зависимости интен сивности люминесценции от интенсивности возбуждающего света, так как мы считаем, что при выключении возбуждающего света меняется кинетика тушения — мономо лекулярный тип тушения переходит в бимолекулярный.

Теорию с экспериментом мы сравнивали следующим образом. Мы строили теоре тические зависимости в координатах $\lg B$, $\lg(1 + \vartheta)$ и сравнивали их с эксперимента ными зависимостями $\lg J$, $\lg t$. В результате анализа кривых затухания, снятых при разных температурах, мы пришли к выводу, что экспериментальные зависимости ап проксимируются прямой в общем случае только в координатах $\lg J$, $\lg(1 + pt)$. Зави симости $\lg J$, $\lg t$ в общем случае криволинейные, но, в частности, когда p настолько велико, что произведение pt к началу измерения уже больше единицы и ею можно пренебречь, тогда экспериментальная зависимость $\lg J$, $\lg t$ делается прямолинейной. Следовательно, в общем случае прямолинейными являются зависимости $\lg B$, $\lg(1 + \vartheta)$ и $\lg J$, $\lg(1 + pt)$, зависимости же $\lg B$, $\lg\vartheta$ и $\lg J$, $\lg t$ в общем случае криволинейные.

К этому выводу мы пришли на основании анализа кривых затухания одного фос фора, поэтому этот вывод нуждается в дальнейшем экспериментальном обосновании

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

Н. А. ТОЛСТОЙ, Н. Н. ТКАЧУК и Р. К. ПРЕОБРАЖЕНСКИЙ

КИНЕТИКА ИНФРАКРАСНОГО СВЕЧЕНИЯ ЗАКИСИ МЕДИ *

Развитие метода ультратауметра (вариант ультратауметра с электрооптическим модулятором света) позволило впервые исследовать кинетику люминесценции закиси меди. Изучение зависимости времени релаксации свечения τ от температуры и содержания сверхстехиометрического кислорода показало следующее: с ростом температуры от —183° происходит аномальное увеличение τ (от $5 \cdot 10^{-8}$ сек до $1—5 \cdot 10^{-6}$ сек). При температурах около комнатной рост τ прекращается и при дальнейшем нагревании τ падает (температурное тушение). Увеличение содержания кислорода приводит к уменьшению τ при всех температурах, кроме самых низких. В некоторых образцах Cu_2O наблюдается при температуре —130° резкий максимум величины τ и квантового выхода свечения. Объяснение роста τ с температурой может быть дано, вообще говоря, с трех точек зрения:

1) подвижность электронов падает с увеличением температуры, вследствие чего время рекомбинации электронов с центрами свечения увеличивается;

2) электроны, рекомбинировавшие с центрами свечения и образовавшие возбужденный центр, вновь выбрасываются теплом в полосу проводимости («тепловой барьер»); возникающая вследствие этого задержка в акте свечения возрастает с температурой;

3) механизм поглощения является экситонным (Жузе, Рывкин, Лашкарев, Карханин); распад экситона на заряженном акцепторе приводит к фотопроводимости, распад экситона на незаряженном акцепторе — к люминесценции. Если принять, что поперечное сечение захвата экситона больше для незаряженного акцептора, то с повышением температуры, когда большее число акцепторов становится заряженным, суммарное поперечное сечение всех центров захвата экситона падает и τ свечения возрастает.

Обсуждение этих трех точек зрения заставляет склониться в пользу последней. Для согласия с данными опыта приходится, однако, предположить, что свечение возникает не вследствие непосредственного распада экситона, а после образования возбужденного центра (с временем жизни $\sim 5 \cdot 10^{-8}$сек); энергию, необходимую для возбуждения центра, дает распад экситона.

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДУ Н. А. ТОЛСТОГО, Н. Н. ТКАЧУКА и Р. К.ПРЕОБРАЖЕНСКОГО

В о п р о с. — Наблюдали ли вы изменения τ при выборе разных граничных условий для образцов в том смысле, что на поверхность попадают различные примеси, которые являются граничными условиями для экситонного механизма? Если вы применяете экситонный механизм, τ будет зависеть не только от взаимодействия экситона с центром, но и от динамики экситона. А как она будет зависеть от граничных условий?

Н. А. Т о л с т о й. — Травление и шлифовка поверхности образцов резко меняют величину τ. Влияние состояния поверхности на величину τ сводится к влиянию кислорода.

* Подробные статьи опубликованы в «Оптике и спектроскопии», 3, 116 и 210 (1957).

Н. А. Толстой.— На низкотемпературное плато в ходе τ кислород практически не влияет, следовательно, имеется причина, которая нивелирует τ, «выводит его» на плато и практически не зависит от состава образцов. Следовательно, время релаксации свечения связано не только с «экситонным» временем, но еще и с каким-то другим, которое является определяющим при достаточно сильном сокращении экситонного времени. Это, естественно, есть время жизни центра свечения, образовавшегося после развала экситона на дефекте. В модели Лашкарева такого центра свечения нет.

Б. П. Захарченя. — Поскольку возникает вопрос о том, как взаимодействует экситон с центром свечения, встает вопрос: существует ли экситон вообще? Часто высказывают сомнение по поводу того, принадлежит ли экситону водородоподобная серия линий поглощения, обнаруженная в закиси меди.

Я хочу сказать несколько слов о свойствах закиси меди, ставших известными в последнее время, и о возможности существования таких квазичастиц в кристаллах, о возможности участия их в процессах люминесценции, в процессах переноса энергии.

Г. Ф. Гроссом, Н. М. Рейновым и мной в последнее время были получены довольно интересные сведения об экситоне в закиси меди.

В спектре закиси меди имеется серия водородоподобных линий поглощения, которые сбегаются к полосе собственного поглощения в кристалле; они чрезвычайно узки при температуре жидкого гелия. Оказалось, что, кроме обычного парамагнитного расщепления экситонных линий, которое известно из классических курсов спектроскопии, наблюдается еще очень любопытное явление, характерное для экситона и вообще специфичное для спектров поглощения в кристаллах. А именно, кроме обычного зеемановского эффекта, наблюдается сдвиг зеемановских компонент в коротковолновую часть спектра, причем этот сдвиг тем больше, чем ближе расположены линии к коротковолновому концу спектра. Оказалось, что сдвиг зеемановских компонент пропорционален 4-й степени квантового числа или квадрату радиуса экситона. Это типичное диамагнитное смещение. Теоретически такой эффект очень малого порядка, поскольку в знаменатель формулы этого эффекта входит скорость света; он должен существовать в изолированных атомах. Для случая экситона этот эффект наблюдается при огромных радиусах экситона.

Из величины диамагнитного смещения экситона мы вычислили радиус экситона для уровня с квантовым числом $N = 5$, он оказался равным 200 Å. Согласно модели Морза, радиус экситона равен диэлектрической постоянной, умноженной на $h^2 \frac{\mu}{r}$. В сравнении с изолированным атомом радиус экситона чрезвычайно велик. Кроме того, эффективная масса экситона, которая из наших опытов оказывается равной 0,2 электронной массы, тоже увеличивает радиус экситона.

Таким образом, из этих опытов по зеемановскому эффекту экситона следует, что мы действительно имеем дело в экситоне с системой двух элементарных зарядов — электроном и дыркой, взаимодействующих по закону Кулона в среде с некоторой диэлектрической постоянной. Поэтому в закиси меди следует очень серьезно относиться к экситонному механизму люминесценции; экситон определенно играет роль в этом механизме.

Н. А. Толстой. — Несколько замечаний.

1. Хотелось бы подчеркнуть, что люминесцентный метод изучения фотосорбции имеет ряд преимуществ перед другими методами. Закись меди довольно гетерогенна: разные участки образцов несколько отличаются по своим свойствам. При помощи люминесценции есть возможность локализовать очень маленькое пятно и изучать фотосорбцию в разных участках образца.

2. Доказательство экситонной, а не электронной природы люминесценции закиси меди Лашкарев видит в том, что наложение электрического поля не влияет на выход свечения закиси меди. Мы с Н. Н. Ткачуком провели опыты при помощи более чувствительного метода индикации — времени релаксации. Оказалось, что при 20 000 $Vсм^{-1}$ нет никакого влияния на время релаксации. Следовательно, представления Лашкарева, что при возбуждении закиси меди нет свободных электронов и что не они определяют люминесцентные явления, подтверждаются не только стационарными, но и релаксационными опытами.

3. Изучение времени релаксации, т. е. кинетики свечения, интересно также по той причине, что люминесценция так же, как и фотопроводимость разыгрывается в тонком слое вблизи поверхности. Состояние образца в этом слое может существенно отличаться от состояния в глубине, которое проявляется в явлениях электропроводности и в холл-эффекте.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

А. Т. ВАРТАНЯН

ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ ПРОЦЕССЫ В СЛОЯХ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ *

Детальные исследования электрических и фотоэлектрических свойств слоев красителей показали, что красители следует рассматривать как класс органических полупроводников. Для многих красителей температурная зависимость электропроводности может быть описана формулой:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon_m}{2kT}\right).$$

Энергия активации $\varepsilon_т$ для трипафлавина, эозина, эритрозина, флоксина, пинацианола и фталоцианинов равна 2,28; 2,13; 2,15; 2,08; 1,8 и 1,6 eV соответственно и близка к длинноволновой границе поглощения. Проводимость этих слоев собственная. Для ряда красителей энергия активации $\varepsilon_т$ значительно меньше границы спектра поглощения. Проводимость слоев этих красителей, по-видимому, примесная.

Зависимость фотопроводимости от температуры также подчиняется экспоненциальному закону, однако энергия активации $\varepsilon_ф$ в несколько раз меньше $\varepsilon_т$. Например, для трипафлавина $\varepsilon_ф$ равна 0,53, для пинацианола 0,43, для эритрозина 0,5 eV и т. д.

В условиях вакуума зависимость фототока $i_ф$ от интенсивности освещения L выражается формулой:

$$i_ф = aL^n,$$

где n — постоянная для данного слоя. В зависимости от состояния слоя n может принимать значения между 0,5 и 1,0. Спектральные кривые относительной фоточувствительности, рассчитанные на единицу падающей энергии с учетом зависимости фототока от интенсивности освещения $\left(\frac{i_ф^{\frac{1}{n}}}{L}\right)$, хорошо согласуются со спектральными кривыми поглощения.

Фотопроводимость эозина, эритрозина, флоксина, фталоцианинов и некоторых других красителей растет в присутствии кислорода. В присутствии кислорода зависимость фототока от интенсивности освещения подчиняется указанному выше показательному закону, но величина n меньше, чем в условиях вакуума.

Для характеристики полупроводника введено понятие о длинноволновой границе фотопроводимости. Согласно Моссу, за длинноволновую границу можно принять длину волны ($\lambda_{1/2}$), для которой чувствительность вдвое меньше, чем чувствительность в максимуме, предшествующем экспоненциальному спаду кривой. Совместно с И. А. Карповичем нами было показано, что крутой длинноволновый спад кривой относительной фоточувствительности подчиняется экспоненциальному закону. Этим методом были определены оптические энергии активации ряда красителей $E_{\lambda_{1/2}}$. Например, для трипафлавина и эритрозина были соответственно получены значения 2,3

* Подробная статья опубликована в Трудах Института физики АН ЭССР, 1957.

и 2,1 eV, хорошо согласующиеся со значениями термической энергии активации. Для определения оптической энергии активации был использован также метод «фотоэлектрических прямых». Чтобы получить оптическую энергии активации этим методом, необходимо учитывать «нелинейность» зависимости фототока от интенсивности освещения. Методом «фотоэлектрических прямых» были получены значения 2,35 eV для трипафлавина ($n = 1$) и 2,14 eV для эритрозина ($n = 0{,}66$). Полученные значения хорошо согласуются с приведенными выше значениями $E_{\lambda_{1/2}}$ для этих красителей.

Полученные закономерности и значения энергии активации служат надежной опорой для дальнейшего исследования фотоэлектрических свойств органофосфоров, активированных красителями.

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДУ А. Т. ВАРТАНЯНА

В. А. Ястребов. — Я не согласен с автором в том, что полупроводниковый механизм не имеет никакого отношения к этим фосфорам.

Мне пришлось промерять затухание фосфоресценции двух десятков органических веществ. Отличительной особенностью этих измерений было то, что затухание промерялось при изменении интенсивности в несколько миллионов раз. Я пришел к выводу, что закон затухания описать в рамках мономолекулярной схемы, по-видимому, не удается. Эти результаты уже опубликованы.

Я применял такую модель: существует рекомбинационный процесс и последующее высвечивание из метастабильного или возбужденного состояния.

Своеобразие затухания органических веществ по сравнению с затуханием обычных полупроводников вытекает из того, что в первом случае длительность возбужденных состояний, образующихся после рекомбинации, очень мала по сравнению с обычными кристаллофосфорами. Таким образом, полупроводниковые представления можно смелее распространять и на явления фосфоресценции.

А. Т. Вартанян. — Я не отрицаю полупроводниковых свойств слоев органических красителей. Наоборот, всеми своими работами я стараюсь показать, что слои органических красителей принадлежат к классу органических полупроводников. Единственное, что я считаю экспериментально не доказанным — возможность перенесения на окрашенные желатиновые или коллоидные пленки представлений зонной теории неорганических полупроводников.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

. XXI, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

К. В. ТАГАНЦЕВ и А. Н. ТЕРЕНИН

ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИИ ГАЗОВ НА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ ОКИСИ ЦИНКА*

Сухой кислород оказывает тушащее действие на люминесценцию оки-ı цинка, оттренированной при 200° под вакуумом. Впуск паров воды также ызывает тушение. Сильное тушащее действие кислород и пары воды ока-ывают при совместном впуске. Величина тушения зависит от длительности свещения. При длительном освещении происходит обратимое возгорание отушенной люминесценции. Газообразный кислород, подвергнутый дей-твию разряда, оказывает сильное тушащее действие. Под непрерывным свещением происходит обратимое возгорание потушенной люминесцен-ии. Пары хинона малого давления также тушат люминесценцию окиси инка. Под непрерывным освещением происходит обратимое возгорание.

Описанные явления можно интерпретировать на основании представ-ения о захвате электрона электроотрицательными адсорбированными олекулами.

Ленинградский гос. университет
им. А. А. Жданова

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДУ К. В. ТАГАНЦЕВА и А. Н. ТЕРЕНИНА

В. Л. Левшин. — Я хотел бы уточнить, насколько описанное явление можно кидать и в других веществах: я имею в виду окислы, в частности ZnO, с активато-ами. Если этот эффект является общим, то это обстоятельство очень важно для эксплуа-ации фосфоров.

К. В. Таганцев. — Я пытался работать с ZnO, активированной медью. Там аблюдались похожие явления, но я боюсь сказать что-нибудь определенное, поскольку они были очень малы — в пределах погрешностей опыта.

Ф. Ф. Волькенштейн. —Из вашего сообщения следует, что кислород дей-ствует по-разному; активированный кислород вызывает более сильное тушение. Что акое «активированный» кислород?

К. В. Таганцев. — Активированный кислород представляет собой, по-ви-имому, озон.

Вопрос. — Вы тренировали образцы от 200 до 400°?

К. В. Таганцев. — Почти все опыты мы делали при 200° и только несколько ыло проведено при 400°. При этом тушение сохранялось, но было выражено в более езкой форме.

В. И. Вергунас. — В спектре излучения ZnO имеются две полосы — зеле-ая и желтая. Обе полосы гасли одинаково?

К. В. Таганцев. — Наблюдалась интегральная люминесценция.

А. Н. Теренин. — Я хотел указать на то, что в люминесценции кристалло-осфоров мы вступили в некоторый новый этап, а именно — этап учета поверхност-ых явлений.

В случае кислородных молекул и молекул воды, имеющих сравнительно малые азмеры, можно еще думать, что влияние на люминесценцию обязано их проникнове-ию в объем кристалла, а не поверхностной локализации этих молекул, взаимодей-твующих с центрами люминесценции. Применение нами таких объемистых молекул, ак молекулы иода и хинона, которые явно не могут проникать в решетку кристалла, казывает на поверхностную локализацию рассматриваемых процессов. Центры лю-инесценции либо сами лежат в поверхностном слое, будучи непосредственно доступ-ыми воздействию адсорбции, либо находятся в объеме, но необходимые для их воз-

* Подробная статья опубликована в «Оптике и спектроскопии», 2, 355 (1957).

буждения мигрирующие электроны проводимости или экситоны испытывают сильное влияние поверхностных факторов, возникающих в результате адсорбции газов.

Выбор окиси цинка для исследования поверхностных явлений на фотопроводниковые и фотолюминесцентные свойства не совсем удачен, потому что окись цинка является мощным фотокатализатором, вызывающим на своей поверхности фотохимические явления, кроме фотодесорбции. Так, например, совместное присутствие кислорода и паров воды усложняет картину явления из-за образования на поверхности перекиси водорода (см. работу Б. И. Веселовского и Д. М. Шуб), которая может оказывать новые побочные влияния.

Насколько условия проведения опытов требуют пристального внимания и детального анализа, показывают опыты аспиранта Ю. П. Солоницына, проделанные с образцом окиси цинка, отгренированным в вакууме при 400°, с которым наблюдается фотодесорбция кислорода (как было независимо установлено И. А. Мясниковым). При продолжающемся освещении, если имеются следы влаги, фотодесорбция сменяется на сильную фотосорбцию. В аналогичных условиях, с таким же образцом К. В. Таганцев наблюдал при непрерывном освещении не постепенное возрастание люминесценции, которое он здесь демонстрировал, а ее постепенное тушение. Такое противоположное протекание явления обязано, по-видимому, потреблению кислорода с образованием перекиси водорода на поверхности.

Особый интерес представляет обнаруженная Ю. П. Солоницыным фотосорбция CO на окиси цинка; связана ли она с тушением люминесценции, еще нами не выяснено. Необходимо также отметить, что при освещении закиси меди в близкой инфракрасной области можно установить увеличение скорости сорбции кислорода.

Ф. Ф. Волькенштейн. — Адсорбированный кислород вызывает тушение люминесценции, причем O_2 в этом отношении менее активен, чем O_3. Почему?

Что надо сделать с кристаллом, чтобы потушить люминесценцию? Надо ввести в кристалл акцепторную примесь, т. е. создать электронные ловушки. Электроны, захваченные этими ловушками, не участвуют в высвечивании. Всякая молекула, посаженная на поверхность и обладающая сродством к электрону, создает поверхностный акцепторный уровень и выполняет роль такой электронной ловушки. Электронные ловушки, возникающие на поверхности в результате адсорбции, выполняют те же функции, что и электронные ловушки внутри кристалла, возникающие при введении в кристалл акцепторной примеси.

Почему адсорбция озона приводит к бóльшему эффекту, чем адсорбция кислорода? Молекула O_3 обладает бóльшим сродством к электрону, чем молекула O_2. Это значит, что уровни O_3 лежат ниже уровней O_2. А чем ниже расположены акцепторные уровни, тем больше (при прочих равных условиях) степень заселенности этих уровней электронами. Таким образом, заменяя на поверхности данное число молекул O_2 тем же числом молекул O_3, мы тем самым увеличиваем количество электронов, локализованных на этих молекулах. Замена кислорода озоном должна усиливать, следовательно, эффект тушения. Вот — простое объяснение различия в тушащем действии кислорода и озона.

А. А. Красновский. — Система окись цинка — вода — кислород имеет, помимо теоретического, также и практический интерес. Окись цинка, будучи катализатором, является весьма распространенным белым пигментом и, будучи таковым, обладает двумя технически неприятными свойствами: при освещении ультрафиолетовым светом окись цинка сенсибилизирует окисление связующего, приводя к так называемому эффекту «меления», который может быть поставлен в связь с образованием перекиси водорода на поверхности окиси цинка, идущим с участием воды и кислорода.

Уже давно наблюдалось, что введение ионов тяжелых металлов, обладающих электронноотсасывающим действием, десенсибилизирует окись цинка, приводя к устранению или ослаблению тех технических недостатков, которыми этот пигмент обладает.

Мне хотелось бы высказать некоторые соображения по поводу механизма этого процесса. Естественно предположение, что электроно-акцепторные молекулы отсасывают электроны из зоны проводимости, приводя таким образом к наблюдаемому эффекту тушения. Это — физический механизм процесса.

Крайним химическим случаем этого процесса является химическое взаимодействие тушащей молекулы с активатором, в данном случае с избыточными атомами цинка, имеющимися в решетке. Между этими двумя крайними случаями, вероятно, имеются и промежуточные явления.

В аспекте физического механизма хорошо понятно тушение люминесценции молекулами, обладающими большим сродством к электронам, как, например, кислородом. Уже несколько менее ясным становится тушение молекулами воды, хотя по данным, давно приводившимся А. Н. Терениным (около 20 лет назад),по вероятности захвата медленных электронов кислород и вода очень близки друг к другу.

Нами очень давно наблюдалось такое явление, что тушение люминесценции окиси цинка жидкой водой зависит от величины концентрации водородных ионов. Некоторое подкисление воды приводит к резкому тушению люминесценции. Наоборот, уменьшение pH в щелочную сторону уменьшает эффект тушения. Это, по-видимому, указывает на возможность того, что ионы водорода взаимодействуют непосредственно с нестехиометрическими атомами цинка. Эти опыты были весьма качественными, и, мне

ажется, желательно было бы проверить механизм этого процесса. Многое могло бы ть исследование влияния концентрации водородных ионов на этот весьма интерес- ый процесс.

И. А. Мясников. — Относительно фотодесорбции кислорода. Нами было бнаружено, что при длительном освещении окиси цинка в присутствии паров спирта кисление наблюдается более сильное, чем в темновых условиях. Кроме того, было бнаружено, что в отсутствие и в присутствии света кинетика адсорбции кислорода на киси цинка совершенно разная: в присутствии света кислород адсорбируется значи- ельно быстрее, причем наблюдается некоторая необратимость этого процесса. Это одтверждает то, что кислород, адсорбирующийся на поверхности под действием света, аходится в возбужденном состоянии.

То, что кислород входит в реакцию под действием света, мы определяли при по- ощи кристаллического манометра. Построив такой чувствительный кристаллический нализатор, мы измеряли процессы фотодесорбции и обнаружили фотодесорбцию, также уменьшение концентрации кислорода в присутствии паров спирта.

Относительно адсорбции озона. Здесь надо сделать прямой опыт: получить чистый зон и исследовать процессы люминесценции или электропроводности при адсорбции зона на окиси цинка. Тогда легче было бы говорить об этом механизме.

Относительно того, что говорил Ф. Ф. Волькенштейн. Те же результаты могут ыть объяснены законами термодинамического равновесия между избыточными цент- ами и ионами цинка, которые рассматриваются как центры адсорбции, и электрона- и и кислородом или озоном в газовой фазе.

Относительно того, что озон хорошо распадается при комнатной температуре. адсорбированном слое происходит распад озона на кислород. Очевидно, это должно казаться на изменении яркости люминесценции. А если этот процесс не происходит, о это должно быть обратимое явление, но я заметил, что обратимость не наблюдается.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

В. А. СОКОЛОВ

О КАНДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КРИСТАЛЛОФОСФОРО́В *

В. М. Кудрявцевой, Г. И. Синяпкиной и автором в ряде работ было показано, что так называемая кандолюминесценция некоторых окислов вполне объяснима на основе особенностей законов теплового излучения. Успех этих работ привел к преждевременным выводам об отсутствии истинной кандолюминесценции во всех без исключения случаях.

Однако есть примеры температурного свечения веществ, особенно под действием пламени (например, окиси эрбия, нитрида бора, активированного углеродом, и др.), которые не удается объяснить законами тепловой радиации. Интересно, что большинство веществ, с которыми связывается кандолюминесценция, представляет собой по существу кристаллофосфо́ры, содержащие в явном или неявном виде центры активатора (избыточные атомы металла и т. п.). Автор считает, что, поскольку существует термолюминесценция, когда термическими путем электрон с уровня локализации перебрасывается предварительно в зону проводимости, нет оснований отвергать и возможность непосредственного возбуждения центров люминесценции кристаллофосфо́ра за счет тепловых колебаний решетки.

О тесном взаимодействии электронных переходов с колебаниями решетки говорит обнаруженная в ряде случаев некоторыми исследователями, в том числе и автором, колебательная структура спектров фото- и кандолюминесценции кристаллических веществ (например, ZnO и MgO).

В результате опытов автора по термическому возбуждению некоторых кристаллофосфо́ров (ZnS-Mn; ZnSCdS-Cu и др.) были получены спектры температурного свечения, содержащие побочные максимумы, соответствующие области фотолюминесценции тех же веществ. Это является прямым доказательством возможности термического возбуждения центров активатора. Однако возникающая в этих случаях компонента свечения, по-видимому, представляет собой липь люминесцентную составляющую равновесного теплового излучения, так как чисто термическое возбуждение истинной люминесценции, как избытка над температурным излучением данного тела, противоречило бы II закону термодинамики.

В тех случаях кандолюминесценции, когда несомненно установлено наличие такого избытка, с необходимостью следует предполагать, наряду с термическим, существование и другого механизма возбуждения центров активатора (химические процессы, оптическое самовозбуждение и т. д.). Выявление этого дополнительного механизма и составляет первоочередную задачу в исследовании истинной кандолюминесценции, отдельные примеры существования которой представляют собой экспериментально установленные факты.

Примечание при корректуре. Проделанные к настоящему времени автором опыты с применением изотермической полости (по совету М. В. Фока) окончательно опровергают возможность чисто термического возбуждения кандолюминесценции. Вместе с тем в последнее время автором также неопровержимо установлено, что люминесценция некоторых кристаллофосфо́ров под влиянием пламени действительно может

* Подробная статья опубликована в Сб. Материалы V Совещания по молшесценции, Тарту, 1957.

иметь место. Но это явление можно наблюдать только до тех пор, пока люминофор не прогреется до температуры тушения люминесценции. Чтобы этого избежать, автор применял медленно вращающийся латунный цилиндр, наполненный охлаждающей смесью. Нанесенный на цилиндр люминофор, касаясь внешней части бесцветного пламени бунзеновской горелки, может возбуждаться длительное время (пока действует охлаждение). Видимое температурное излучение фосфора при этом исключается. Спектры такой люминесценции совершенно подобны спектрам фото- и катодолюминесценции тех же веществ. Истинной причиной подобной кандолюминесценции, по-видимому, является бомбардировка фосфора теми электронами и ионами пламени, которые имеют достаточную энергию для возбуждения люминесценции.

Томский политехнический
институт

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДУ В. А. СОКОЛОВА

М. Н. Аленцев. — Мне представляется необходимым сделать некоторые замечания о кандолюминесценции. Важность тщательного анализа экспериментального материала вытекает из того, что термодинамически «чистая» кандолюминесценция невозможна. Действительно, если бы какое-либо тело могло за счет чисто тепловых процессов излучать в какой-либо области спектра больше чем черное излучение соответствующей температуры, то, поместив это тело в замкнутую зеркальную полость одновременно с другим абсолютно черным телом той же температуры, мы получили бы нагревание черного тела в противоречии со вторым принципом термодинамики.

Поэтому очень велико значение работ В. М. Кудрявцевой и ее сотрудников, доказывающих тепловой характер излучения в тех опытах, где наблюдалась так называемая «кандолюминесценция». На это значение указывал еще покойный Сергей Иванович Вавилов.

В связи с этим я хочу сделать одно замечание по конкретному содержанию доклада В. А. Соколова. В качестве довода в пользу того, что в отдельных случаях имеет место действительная «кандолюминесценция», он приводит примерное совпадение спектров «кандолюминесценции» и обычной люминесценции.

Этот довод не убедителен, так как спектры обычной люминесценции в огромном большинстве случаев находятся вблизи длинноволновой границы полосы поглощения, а тепловое излучение, согласно закону Кирхгофа, вследствие резкого возрастания энергии черного излучения в сторону длинных волн, также должно приходиться как раз на длинноволновый край поглощения.

М. В. Фок. — По-моему, описанные докладчиком опыты недостаточно убедительны и не доказывают наличия кандолюминесценции. Измерение температур черного вещества и люминофора при помощи термопар не позволяет констатировать равенство с достаточной точностью. Совпадение положений максимумов в спектрах фото- и кандолюминесценции еще ничего не доказывает, так как оно в значительной степени случайно. Если вычесть фон температурного излучения, на котором наблюдается кандолюминесценция, то максимум сместится в сторону коротких длин волн и уже не будет совпадать с максимумом фотолюминесценции. С другой стороны, чисто тепловое возбуждение люминесценции противоречит термодинамике, как это отметил в своем выступлении М. А. Аленцев.

Надо попробовать наблюдать кандолюминесценцию, помещая люминофор в изотермическую с ним полость. Тогда равенство температур будет поддерживаться автоматически и гораздо более точно. В этом случае будет легче наблюдать разницу в излучении абсолютного черного тела (полости) и люминофора.

А. А. Шишловский. — Наличие кандолюминесценции реально может быть доказано только при одновременном обнаружении отрицательной люминесценции Степанова—Фока, так как обычное измерение распределения энергии по спектру теплового излучателя недостаточно точно для решения указанного вопроса.

В. А. Соколов. — Предыдущие мои работы были посвящены опровержению кандолюминесценции и объяснению ее на основе особенностей теплового излучения. Я был бы очень доволен, если бы все без исключения случаи, которые связываются с наличием кандолюминесценции, можно было объяснить на основе этих особенностей. К сожалению, имеются факты, никак не укладывающиеся в стройную схему теплового излучения. Поэтому возможно, что многочисленные работы Никольса по кандолюминесценции не являются неправильными во всех отношениях и в них есть рациональные зерна, которые мы не учитываем.

Я вполне согласен с замечаниями М. Н. Аленцева и М. В. Фока, поскольку сам в своем докладе отмечал, что чисто термическое возбуждение кандолюминесценции противоречит термодинамике. Может быть, некоторые случаи нарушения закона Кирхгофа, а следовательно, и кажущегося нарушения II начала термодинамики связаны с наличием отрицательного излучения, на возможность чего указал в своем выступлении А. А. Шишловский. Поисков отрицательного излучения мы пока не предпринимали, но, по-видимому, их надо предпринять.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

В. А. АРХАНГЕЛЬСКАЯ и П. П. ФЕОФИЛОВ

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ НЕКОТОРЫХ «ЧИСТЫХ» СОЛЕЙ

Спектры люминесценции некоторых неактивированных солей (HgJ_2, PbJ_2, AgJ, CdS) состоят при температуре жидкого воздуха из ряда полос, ширина которых систематически увеличивается при продвижении в длинноволновую часть спектра. Наиболее коротковолновые узкие полосы (полуширина порядка 1 mμ) непосредственно примыкают к наиболее длинноволновым узким полосам поглощения, наблюдаемым в тех же солях.

Относительная интенсивность отдельных полос в спектрах люминесценции данного вещества сильно зависит от интенсивности возбуждающего света. Интенсивность коротковолновых полос (в том числе и узких) растет с интенсивностью возбуждения быстрее, чем линейно: $I \sim E^{\gamma}$, где $\gamma > 1$, в то время как для длинноволновых полос $\gamma \leqslant 1$.

Узкие полосы люминесценции монокристаллов HgJ_2 и CdS полностью поляризованы в направлении, перпендикулярном к оптической оси кристаллов. Более длинноволновые полосы также частично или полностью поляризованы в том же направлении.

Кинетика люминесценции исследованных солей типична для кристаллофосфо́ров. Процессы систематически замедляются при переходе к длинноволновым полосам. Длительность люминесценции в узких полосах не превышает 10^{-6} сек. В длинноволновых полосах она может достигать 10^{-4} сек.

Исследование спектров и поляризации узких полос излучения показывает, что они обусловлены теми же электронными переходами, что и узкие полосы в спектрах поглощения, т. е. что излучение следует рассматривать как резонансное.

Узкие полосы в спектрах поглощения исследованных и родственных им «чистых» солей в настоящее время связываются с возникновением экситона (Гросс, Никитин). Придерживаясь такой интерпретации, следует считать, что узкие полосы в спектрах излучения обусловлены разрушением экситонного состояния. Однако такая интерпретация не может считаться окончательной, поскольку в ряде работ (Коханенко, Шалимова и др.) узкие полосы поглощения «чистых» солей с известным основанием приписываются сверхстехиометрическим атомам металла.

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДУ В. А. АРХАНГЕЛЬСКОЙ и П. П. ФЕОФИЛОВА

А. А. Шишловский.— Какова роль кристаллизационной воды и растворенных в данных солях газов. Не могут ли они обусловить универсальность явления?

В. А. Архангельская. — Эти вещества как химические соединения не содержат непосредственно присоединенной кристаллизационной воды.

Что касается растворенных газов, то их влияние действительно наблюдалось. Говоря, что это «чистые» соли, мы имели в виду, что в них нет ионов посторонних металлов.

Универсальность характера явления не связана с тем, что эти полосы имеют одинаковое положение в спектре. Универсальность заключается в общности наблюдаемых закономерностей.

Вопрос. — Насколько ваши вещества гарантированы от состояния самоактивирования? У цинка и серебра такая люминесценция очень хорошо выражена. Насколько сказывается влияние концентрации этих активаторов в ходе приготовления?

В. А. Архангельская. — Концентрация активатора не измерялась. Образцы получались различным образом, и во всех случаях положение полос не изменялось. Возможно, что положение новых полос связано с изменением концентрации, хотя мы считаем, что изменение числа полос связано, скорее, с наличием полиморфизма солей иодистого серебра.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

А. А. КАПЛЯНСКИЙ

ЛИНЕЙЧАТАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ОКОЛО КРАЯ ОСНОВНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ *

Настоящее сообщение посвящено работам по люминесценции кристаллов, выполненным под руководством Е. Ф. Гросса в оптической лаборатории Физико-технического института. В лаборатории спектроскопическим методом изучаются возбужденные (экситонные) состояния кристаллов. При этом наблюдаемая около длинноволнового края поглощения ряда кристаллов линейчатая структура поглощения связывается с возбуждением экситонов в решетках этих кристаллов. Представляет большой интерес также изучение процесса, обратного оптическому возбуждению экситонов — процесса аннигиляции экситона с излучением кванта света. В связи с этим в лаборатории исследовалась люминесценция кристаллов, обладающих дискретной экситонной структурой на краю собственного поглощения. Спектры люминесценции этих кристаллов изучались главным образом при $T = 4{,}2°$ K, а также при $T = 77{,}3°$ K.

Прежде всего была предпринята попытка наблюдать люминесценцию экситонов в кристалле Cu_2O, где имеются водородоподобные серии линий поглощения. На этом объекте удалось наблюдать лишь известную инфракрасную люминесценцию в области 1 μ.

В спектре излучения монокристаллов HgJ_2 были, однако, обнаружены при $T = 4{,}2°$ K две узкие линии люминесценции [1], которые по своему положению ($\lambda = 5324$ Å и $\lambda = 5352$ Å), поляризации ($E \perp c$) и относительной интенсивности соответствуют двум линиям поглощения $\lambda = 5296$ Å и $\lambda = 5321$ Å, наблюдавшимся при $T = 4{,}2°$ K на краю основного поглощения HgJ_2 [2]. Использование спектрографа большой дисперсии позволило установить дублетность основной линии излучения $\lambda = 5324$ Å ($\Delta\lambda = 3{,}5$ Å), а также дополнительно обнаружить примыкающие к ней слабые линии излучения $\lambda = 5305$ Å, $\lambda = 5328$ Å и $\lambda = 5339$ Å. Следует отметить ясно выраженную асимметрию (противоположную для поглощения и излучения) основной линии в HgJ_2. Полученные результаты говорят о том, что линейчатое излучение HgJ_2 появляется в результате переходов, обратных переходам при поглощении света в линиях, т. е. имеет резонансный характер.

Излучение (при $T = 4{,}2°$ K) люминесценции кристалла $CuHgJ_4$, решетка которого содержит характерную для HgJ_2 группу Hg в окружении тетраэдра из четырех J, обнаружило линейчатое излучение, состоящее по крайней мере из 11 линий (наиболее интенсивные из них: $\lambda = 5474$ Å, $\lambda = 5480$ Å, $\lambda = 5495$ Å и $\lambda = 5520$ Å). Судя по спектрам отражения от порошка Cu_2HgJ_4, это излучение также является резонансным.

Исследования при $T = 4{,}2°$ K люминесценции кристаллов PbJ_2, обнаруженной при $T = 77{,}3°$ K Архангельской и Феофиловым [3], позволили нам наблюдать новые особенности излучения. При $T = 4{,}2°$K спектр люминесценции PbJ_2 состоит из нескольких групп линий. Наиболее коротковолновая группа содержит интенсивную линию

* Подробная статья опубликована в «Оптике и спектроскопии», 2, 107 (1957).

$\lambda = 4970$ Å (триплет) и слабые $\lambda = 4962$ Å и $\lambda = 4985$ Å. Линия $\lambda = 4970$ Å соответствует, видимо, тому же электронному переходу, что и сильная линия поглощения $\lambda = 4948$ Å и является резонансной. Далее, в длинноволновую сторону следует группа полос излучения (центр ее около $\lambda = 5015$ Å), отсутствующая в поглощении. И, наконец, в спектре люминесценции имеется длинноволновая группа, состоящая из четырех эквидистантных полос в области $\lambda = 508$—514 mμ. Частотная разность между этими полосами составляет 67 $см^{-1}$, интенсивность полос монотонно падает в красную сторону спектра. Таким образом, это эквидистантное излучение PbJ_2 обладает признаками так называемого «краевого излучения», обнаруженного у ряда кристаллов (CdS, ZnS, ZnO).

В спектре поглощения CdS была обнаружена при $T = 4{,}2°$ K сложная линейчатая структура края поглощения [4]. Сравнение положения линий известной «голубой» люминесценции CdS с положением линий поглощения, произведенное Е. Ф. Гроссом и М. А. Якобсон [5]*, показало, что часть коротковолновых линий голубой люминесценции можно сопоставить с линиями поглощения, т. е. и в данном случае имеется резонансное излучение.

Е. Ф. Гроссом и В. В. Соболевым на краю спектра поглощения CdSe была обнаружена дискретная структура в области $\lambda = 665$—680 mμ (при $T = 4{,}2°$ K) [7]; ими была исследована и люминесценция кристаллов CdSe и показано наличие в спектре излучения линий, аналогичных «голубой» люминесценции CdS, причем часть этих линий, являясь резонансными, соответствует линиям поглощения. Кроме этого, в спектре излучения CdSe обнаружена в области $\lambda = 710$—750 mμ эквидистантная группа полос ($\Delta\nu = 182$ $см^{-1}$), аналогичная «зеленой» люминесценции CdS [7].

Изложенные результаты позволяют отметить некоторые закономерности наблюденных явлений. На краю спектров поглощения исследованных кристаллов (HgJ_2, CdS, PbJ_2, CdSe) имеется линейчатая структура. В спектрах люминесценции этих кристаллов наблюдаются узкие линии, являющиеся резонансными по отношению к линиям поглощения. При этом, как правило, в резонансном излучении имеются линии, соответствующие лишь наиболее длинноволновым линиям поглощения. Интересно отметить также большое сходство в характере спектров люминесценции кристаллов PbJ_2, CdS, CdSe. Помимо резонансных линий, в их спектрах наблюдается группа линий излучения, отсутствующая (или очень слабая) в поглощении, а также длинноволновая эквидистантная группа полос («краевое излучение»). Это говорит о достаточной общности явления и характера спектра люминесценции, расположенной около края поглощения кристаллов, а также о сложности спектрального состава этого излучения, различные элементы структуры которого могут иметь, вообще говоря, разное происхождение.

Исходя из интерпретации линейчатой структуры края поглощения как экситонной, следует считать резонансные линии излучения кристаллов люминесценцией экситонов, возникающей при их аннигиляции. Что касается «краевого» излучения, то природа его, как известно, пока не ясна.

Нужно отметить, что в спектрах излучения кристаллов ряда медных галогенидов, обладающих узкими линиями в спектре поглощения, связываемыми со стехиометрическим избытком атомов меди [8], нами также наблюдались резонансные линии излучения. Так, в спектре излучения CuCl, исследованной главным образом в виде включений в кристалл NaCl, наблюдались (одновременно с известной полосой люминесценции Cu^+ в NaCl) две узкие полосы излучения $\lambda = 3848$ Å и $\lambda = 3765$ Å, в точности совпадающие с соответствующими полосами поглощения CuCl [8] (они

* Такое сравнение было произведено также Грийо [6] и Архангельской и Феофиловым [3].

даже самообращены из-за реабсорбции) [9]. Сходное резонансное излучение наблюдалось дипломантом ЛГУ Б. С. Разбириным и на кристаллах CuBr и CuJ. Эти результаты противоречат выводам работы [8], согласно которым излучение кристаллов галогенидов Cu, связанное с электронными переходами, обратными поглощению, дает широкие полосы в видимой части спектра.

Цитированная литература

1. Гросс Е. Ф., Каплянский А. А., Новиков Б. В., ЖТФ, **26**, 697 (1956); ДАН СССР, **110**, 761 (1956).
2. Гросс Е. Ф., Каплянский А. А., ЖТФ, **25**, 2061 (1955).
3. Архангельская В. А., Феофилов П. П., ДАН СССР, **108**, 803 (1956); Оптика и спектроскопия, **2**, 107 (1957).
4. Гросс Е. Ф., Якобсон М. А., ДАН СССР, **102**, 485 (1955).
5. Гросс Е. Ф., Якобсон М. А., ЖТФ, **26**, *6* (1956).
6. Grillot et. coll., C. R., **242**, 1794 (1956).
7. Гросс Е. Ф., Соболев В. В., ЖТФ, **26**, *7* (1956).
8. Шалимова К. В., Мендаков Н. С., ЖЭТФ, **26**, 248 (1954).
9. Гросс Е. Ф., Каплянский А. А. Оптика и спектроскопия, **2**, 204 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

С. И. ГОЛУБ

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ГАЛОИДНЫХ СОЛЕЙ СЕРЕБРА

Люминесценция чистых галоидных солей серебра или их смесей может наблюдаться на порошкообразных солях, монокристаллах и сублиматах, а также на обыкновенных слоях фотографических эмульсий при охлаждении ниже —100°. Свечение состоит из более или менее яркой флуоресценции и, в некоторых случаях, слабой и кратковременной (длительность порядка одной или нескольких секунд) фосфоресценции.

В спектре возбуждения люминесценции хлористого и бромистого серебра имеется лишь максимум около $\lambda = 375$ mμ.

Спектр излучения чистого порошкообразного хлористого серебра при —183° состоит из одной голубой полосы с максимумом $\lambda = 480$ mμ. При плавлении на воздухе появляется новая — красная полоса. Если расплав быстро охладить, то голубая полоса подавляется. Следовательно, она присуща кристаллической решетке, в то время как красная обусловлена стехиометрическим избытком серебра.

Чистые монокристаллы хлористого серебра также обладают одной голубой полосой люминесценции. Интенсивность ее убывает в результате пластической деформации кристалла. Этот эффект медленно исчезает со временем при обычной температуре и быстро — при отжиге кристалла. Эти факты также говорят в пользу того, что голубая полоса присуща кристаллической решетке.

Чистое бромистое серебро обладает зеленой полосой люминесценции, которая полностью развивается лишь при охлаждении до —253°. Кратковременный прогрев образца AgBr на воздухе (до температуры, близкой к точке плавления), ведущий к образованию избытка серебра, приводит к появлению оранжевой полосы, нормально развивающейся при —183°.

Смешанные монокристаллы AgCl + AgBr и AgCl + AgJ обнаруживают постепенный сдвиг полос люминесценции в сторону длинных волн по мере увеличения количества примеси. Добавление AgJ к AgBr весьма способствует развитию люминесценции при —183°. Возникающая при этом зеленая полоса также смещена в сторону длинных волн по сравнению с чистым AgBr.

Монокристаллы AgCl + $MnCl_2$ (от 0,01 до 0,1 $\%_{мол}$) дают яркую красную полосу, которая способна возбуждаться при более высокой температуре, чем голубая полоса. Имеет место перераспределение энергии между ними. Эту красную полосу следует приписать избыточному серебру.

Сублимат-фосфоры хлористого серебра могут иметь одновременно три полосы люминесценции: голубую, зеленую и красную. Обработка их раствором $HgCl_2$ снижает интенсивность красной и зеленой полос. Следовательно, центры люминесценции их представляют собой поверхностные центры металлического серебра. Равным образом, при обработке раствором $HgBr_2$ слоев фотографической эмульсии сильно ослабляется зеленая полоса их люминесценции. Значит, ее центры также являются поверхностными центрами металлического серебра.

Поскольку коротковолновые полосы люминесценции имеются у галоидных солей без стехиометрического избытка серебра, то их центры, очевидно, более тесным образом связаны с кристаллической решеткой, чем цент-

ры длинноволновых полос. Возможным является предположение, что центры коротковолновых полос — это дефекты решетки типа Френкеля.

Затухание люминесценции кристаллов AgCl и AgBr + AgJ ($\sim 1\%_{мол}$) протекает по гиперболическому закону с дробным показателем: $I = At^{-\alpha}$, где $\alpha = 0{,}25$.

Это говорит о том, что процесс излучения — рекомбинационный и что галоидные соли серебра следует отнести к классу кристаллофосфо́ров, активированных тяжелыми металлами.

Выход люминесценции галоидных солей серебра может иметь достаточно высокое значение: 0,6 у AgCl и 0,8 у AgBr + AgJ. Выход остается постоянным при изменении температуры от — 80° до —253°. Это, по-видимому, говорит в пользу предположения, что поглощение возбуждающего света происходит в основном веществе, а не на активаторе.

Одесский гос. университет
им. И. И. Мечникова

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДУ С. И. ГОЛУБА

А. А. Ш и ш л о в с к и й. — Не может ли докладчик привести более убедительные доводы, кроме ссылки на теорию Адировича, что независимость выхода от температуры свидетельствует в пользу утверждения, что поглощение происходит не в активаторе, а в основании кристаллофосфо́ра?

С. И. Г о л у б. — Нами была подробно рассмотрена кинетика этого процесса, и есть ссылки на другие экспериментальные работы, в которых показано, что в тех случаях, когда поглощение происходит в активаторе при глубоком охлаждении, имеется спад выхода; когда поглощает основное вещество, этого спада нет.

А. А. Ш и ш л о в с к и й. — Анализ результатов докладчика показывает, что кристаллофосфо́ры с внутренним активатором (стехиометрическим избытком металла решетки основания) и посторонним активатором принципиально ничем один от другого не отличаются. К интерпретации спектральных полос и природы центров необходимо подходить с осторожностью, так как одни и те же ионы или атомы в зависимости от различий в ближнем порядке дают различные спектры.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

И. А. ПАРФИАНОВИЧ

ОБ ЭФФЕКТАХ, НАБЛЮДАЕМЫХ ПРИ ПРЕРЫВИСТОМ ДЕЙСТВИИ СВЕТА НА ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫЕ ФОСФО́РЫ *

В щелочно-галоидных фосфо́рах KBr-Ni, KCl-Tl и NaCl-Ni под действием рентгеновых лучей при комнатной температуре образуются электронные центры различной термической устойчивости. Самыми устойчивыми среди них являются F-центры. В фосфо́рах, возбужденных при повышенной температуре, имеются только F-центры. Под действием света из области F-полосы все перечисленные фосфо́ры дают световую вспышку. Наряду с рекомбинацией электронов, освобожденных из F-центров, с ионизованными центрами свечения происходит также частичный переход электронов на более мелкие уровни захвата. Образовавшиеся при этом центры менее устойчивы, чем F-центры, и термически ионизуются при комнатной температуре. В KBr-Ni и KCl-Tl образуются центры, которые полностью распадаются при комнатной температуре за десятки секунд, тогда как период распада соответствующих центров в NaCl-Ni при той же температуре измеряется часами.

Исследуя оптическое высвечивание фосфо́ров при прерывистом действии света из области F-полосы, мы обнаружили эффект нарастания яркости вспышки после темновой паузы. Этот эффект наблюдается у фосфо́ра KCl-Tl при комнатной температуре. Величина эффекта изменяется с температурой и возрастает при подогревании фосфо́ра во время темновой паузы.

В фосфо́ре NaCl-Ni эффект наблюдается только в результате повышения температуры до $T \approx 100°$ после выключения высвечивающего света.

Наряду с этим эффектом у фосфо́ров KBr-Ni и KCl-Tl обнаружено и другое явление. Сущность его заключается в нарастании яркости фосфоресценции, наблюдаемой после прекращения действия света из F-полосы. После выключения высвечивающего света в течение некоторого времени яркость послесвечения не только не падает, но, наоборот, нарастает. Она достигает при постоянной температуре максимального значения и лишь после этого далее монотонно убывает.

Установлено, что оба эффекта вызываются общей причиной и связаны с распадом мало устойчивых электронных центров, образующихся в результате действия света из области F-полосы на возбужденный фосфо́р. Изменение яркости вспышки происходит при изменении концентрации неустойчивых электронных центров. Нарастание яркости вспышки наблюдается только после распада малоустойчивых центров. Таким образом, установлена связь между этими двумя процессами.

Что касается самой величины интенсивности свечения I, то она может быть выражена соотношением:

$$I = AgNn,$$

где A — величина, пропорциональная эффективному сечению ионизо-

* Подробная статья опубликована в «Оптике и спектроскопии», 2, 392 (1957).

анного центра свечения для захвата электрона, g — относительная веро-тность перехода возбужденного центра свечения в основное состояние, N — концентрация электронов в зоне проводимости и n — концентрация онизованных центров свечения.

Из соотношения (1) следует, что I может изменяться в том случае, огда претерпевают изменения величины, составляющие правую часть авенства. Трудно допустить, что в условиях наших опытов нарушалось остоянство A и g. Таким образом, мы приходим к выводу, что рост I пределяется изменением N или n, или обеих этих величин вместе. Анализ того вопроса, а также кинетика процесса нарастания свечения рассмат-иваются в следующей статье.

Иркутский гос. университет
им. А. А. Жданова

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДУ И. А. ПАРФИАНОВИЧА

Ч. Б. Л у щ и к. — Приведенные И. А. Парфиановичем данные представляют большой интерес. В связи с ними мне хотелось бы сделать одно замечание.

До сих пор в работах по кинетике кристаллофосфо́ров неявно предполагается, что уровни захвата в фосфо́ре неизменны, а все релаксационные процессы сводятся к перемещению электронов и дырок. Однако, как это прямо показано для щелочно-галоидных фосфо́ров, кроме электронно-дырочных процессов, в фосфо́рах, даже при комнатных температурах, могут протекать также и ионные процессы, связанные с перемещением микродефектов кристалла.

С ионными процессами может быть связан очень интересный эффект, наблюдавшийся И. А. Парфиановичем, — немонотонное изменение яркости фосфо́ра после выключения высвечивающего света. Микродефекты, от которых свет оторвал электроны, могут двигаться по кристаллу и ассоциировать с другими центрами захвата, увеличивая их число, — в этом возможная причина разгорания свечения.

С ионными процессами связаны также некоторые эффекты, наблюдавшиеся нашим сотрудником В. Карком по термовысвечиванию кристаллофосфо́ров. Роль ионных процессов, вероятно, важна не только в щелочно-галоидных кристаллах, но и в ZnS-фосфо́рах. Эти процессы должны учитываться при интерпретации экспериментальных данных.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

Л. А. ВИНОКУРОВ и М. В. ФОК

О ТУШЕНИИ ФОСФО́РОВ ZnS-Cu, Co и ZnS-Cu, Ni ИНФРАКРАСНЫМ СВЕТОМ *

Инфракрасный свет действует вспышечным и тушащим образом на фосфо́ры ZnS — Cu, Co и ZnS-Cu, Ni. Нами обнаружено, что при постоянной интенсивности инфракрасного света яркость фосфо́ра I зависит от интенсивности возбуждения E по закону $I \approx E^{3/2}$. Действие инфракрасного света в послесвечении приводит к затуханию по гиперболе 2-го порядка.

Обычная схема внешнего тушения не объясняет этих закономерностей, так как она дает затухание по экспоненциальному закону («мономолекулярное» тушение) и зависимость I от E по закону $I \approx E^2$. Эти закономерности получаются в предположении, что дырка, попав с активатора в валентную зону, не может вернуться обратно и обязательно вступает в рекомбинацию с локализованным электроном.

Нами произведен расчет стационарной яркости и затухания фосфо́ра для случая, когды дырки в валентной зоне имеют бо́льшую вероятность возвратиться на центры свечения, чем рекомбинировать с локализованными электронами. В этих предположениях получена формула, объясняющая наблюдаемую на опыте зависимость стационарной яркости фосфо́ра от интенсивности возбуждения, а также показано, что затухание будет следовать по гиперболическому, а не по экспоненциальному закону.

На основе этого расчета объяснено также действие Co и Ni как тушителей и показано, что при не слишком сильном тушении, когда выход снижен в несколько раз, на кривой зависимости выхода от интенсивности возбуждения сохраняется горизонтальный участок («плато»), как это имеет место, например, при введении Co.

Физический институт им П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДУ Л. А. ВИНОКУРОВА и М. В. ФОКА

Ф. И. Вергунас. — Почему у вас получается все-таки гиперболический закон затухания? Вы представляете себе тушение так, что электрон из нижней зоны поднимается на дырку активатора, а в дырку, которая образовалась в валентной зоне, падает электрон с локального уровня, и за счет этого происходит тушение. Подъем вверх — это мономолекулярный процесс, а падение вниз — бимолекулярный. Тушение будет только тогда, когда первый процесс будет протекать более интенсивно, чем второй.

М. В. Фок. — Нет. Дело в том, что здесь кинетика дырок предполагается полностью аналогичной кинетике электронов. При движении электронов получается, что электрон, выброшенный с локального уровня, имеет две возможности: вернуться на какой-то другой локальный уровень либо рекомбинировать. Квадратичная кинетика получается потому, что вероятность рекомбинировать не постоянна, а зависит от числа ионизованных центров. Здесь не конкурирующие, а последовательные процессы. Для дырок мы предполагаем точно такую же кинетику. Дырка, освобожденная с ионизованного центра, может либо рекомбинировать с локализованным электроном, либо вернуться на другой центр и его ионизовать. В результате — вероятность того, что дырка рекомбинирует с локализованным электроном, есть величина не постоянная, а зависящая от концентрации локализованных электронов. В этой схеме предполагается, что концентрация дырок и электронов проводимости достаточно мала; концентрация ионизованных центров равна концентрации локализованных электронов. Тогда вероятность такой рекомбинации пропорциональна квадрату числа ионизованных центров, и получается гипербола второго порядка.

* Подробная статья опубликована в «Оптике и спектроскопии», 1, 248 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

М. Н. АЛЕНЦЕВ

ЗАВИСИМОСТЬ ВЫХОДА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ФОСФО́РА ZnS-Cu ОТ ДЛИНЫ ВОЛНЫ ВОЗБУЖДАЮЩЕГО СВЕТА *

Измерения выхода люминесценции фосфо́ра ZnS-Cu в зависимости от длины волны возбуждающего света, произведенные до сих пор, представляются неудовлетворительными по следующим причинам: во-первых, этот фосфо́р обладает двумя полосами излучения (с максимумами примерно при 460 и 580 mμ), во-вторых, выход обеих полос зависит от интенсивности возбуждения, поэтому значения выхода для различных длин волн возбуждающего света, имеющих разную интенсивность и различно поглощаемых порошком фосфо́ра, трудно сравнивать между собой.

Чтобы исследовать раздельно выход обеих полос, были подобраны условия приготовления двух образцов фосфо́ров, в излучении которых имелась бы только одна полоса. В качестве фосфо́ра с голубой полосой был взят ZnS-Zn, прокаленный при 600°, а в качестве фосфо́ра с практически одной зеленой — фосфо́р ZnS-Cu (10^{-4}г/г), прокаленный при 1200°.

Выход люминесценции фосфо́ра ZnS-Zn растет с ростом интенсивности возбуждения вследствие существования внешнего тушения. Измерения выхода для каждой длины волны возбуждающего света производились при разных интенсивностях возбуждения. Полученные значения экстраполировались к бесконечно большой интенсивности возбуждения, когда внешнее тушение перестает играть роль. Таким образом, была получена спектральная зависимость выхода голубой люминесценции фосфо́ра ZnS-Zn примерно в равных условиях возбуждения светом разных длин волн.

При этом квантовый выход при возбуждении в полосе поглощения активатора (максимум при $\lambda \sim 340$ mμ) оказывается в полтора раза бо́льшим, чем при поглощении возбуждающего света в основном веществе.

Выход люминесценции фосфо́ра ZnS-Cu падает с ростом интенсивности возбуждения вследствие высвечивающего действия возбуждающего света. При ослаблении возбуждения светом различных длин волн достигалось такое состояние возбуждения, когда выход становился постоянным, т. е. высвечивающее действие переставало играть роль.

На полученной таким путем кривой зависимости квантового выхода зеленой полосы от длины волны возбуждающего света имеются два максимума, совпадающие с максимумами поглощения центров голубой и зеленой люминесценции. Выход при возбуждении в основном веществе опять оказывается меньшим в полтора раза, чем в максимумах.

Полученные данные показывают, что при передаче энергии возбуждения от основного вещества к центрам люминесценции происходят заметные потери.

Большой выход зеленой полосы при возбуждении в полосе поглощения центров голубой люминесценции указывает на большую эффективность соответствующей передачи энергии.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

* Подробная статья опубликована в «Оптике и спектроскопии», 1, 240 (1956).

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДУ М. Н. АЛЕНЦЕВА

В. В. Антонов-Романовский.— Данные автора по зависимости квантового выхода зеленой люминесценции фосфо́ра ZnS-Cu позволяют сделать следующее заключение. На спектральной кривой зависимости выхода q в области поглощения активатора (меди) q, хотя и принимает максимальное значение, но не постоянно. Однако, если рассчитать выход на энергию, поглощенную самим активатором (данные по измерению абсорбции, приведенные Аленцевым, позволяют это сделать), то выход в стоксовой части практически постоянен. Этим самым закон Вавилова о постоянстве квантового выхода флуоресценции в стоксовой области спектра оказывается справедливым и в случае фосфоресценции, что представляется нетривиальным в случае рекомбинационного свечения.

Ф. И. Вергунас. — Спектральное распределение относительного квантового выхода люминесценции ZnO и ZnS-Zn было измерено мной совместно с Гавриловым 6 лет назад. Для окиси цинка была получена независимость квантового выхода от длины волны в интервале длин волн 380÷240 $m\mu$. Для ZnS-Zn квантовый выход не зависел от λ в области фундаментального поглощения и давал максимум в области поглощения активатора.

Исследование по ZnO опубликовано в ДАН СССР в 1949 г., исследование по ZnS-Zn — в Трудах СФТИ за 1949 г.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

Ф. А. БУТАЕВА и В. А. ФАБРИКАНТ

ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ЛЮМИНОФОРОВ ДЛЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ЛАМП В КОРОТКОВОЛНОВОМ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОМ ИЗЛУЧЕНИИ

В предыдущей работе авторов [1] было показано, что величина квантового выхода люминесценции у ламповых люминофоров при возбуждении линией 1850 Å значительно превышает единицу. Однако этот результат был получен при помощи очень косвенного метода, основанного на сравнении яркостей люминесценции исследуемых люминофоров с яркостями органических люминофоров, для которых предполагалась выполнимость закона Вавилова.

В настоящей работе проведены прямые измерения относительной чувствительности ламповых люминофоров к ртутным линиям 1850 и 2537 Å.

С этой целью был построен вакуумный монохроматор с термостолбиком, перемещающимся в вакууме (рис. 1). Для уменьшения поглощения использовались очень тонкие линзы и призмы (основание призмы 10 мм).

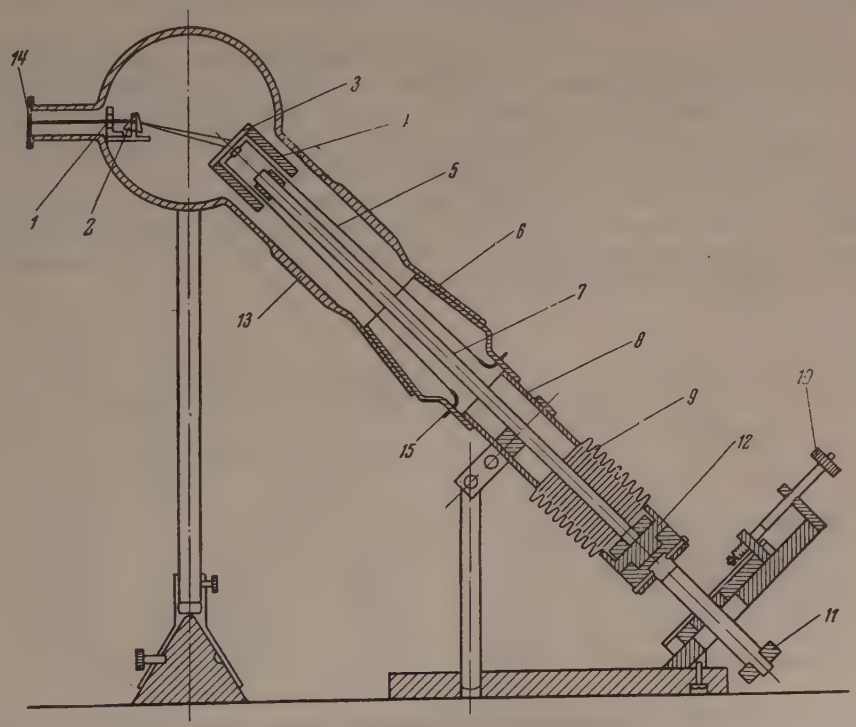


Рис. 1. Схема вакуумного монохроматора с приставкой: *1* — кварцевая линза, *2* — кварцевая призма, *3* — защитная кварцевая пластинка, *4* — корпус термостолбика, *5* — вводы, *6* — шлиф, *7* — ножка, *8* — переход (ковар), *9* — сильфон, *10* — винт для поперечного смещения термостолбика, *11* — винт для продольного смещения термостолбика, *12* — разъемная муфта, *13* — кожух монохроматора (стекло), *14* — кварцевое окно, *15* — выводы термостолбика

Благодаря большой дисперсии кварца в коротковолновой части спектра линии 2537 и 1850 Å хорошо разделялись. Термостолбик фирмы «Кипп» укреплялся на ножке, соединенной с монохроматором при помощи сильфона, что давало возможность перемещения в вакууме [2].

Поскольку интенсивность линии 1850 Å, выходящей из кварцевой лампы, значительно меньше интенсивности линии 2537 Å, был создан комбинированный источник света. Этот источник состоял из алюминиевой искры, дающей линию 1854,67 Å, и ртутной лампы, дающей в основном линию 2537 Å. Искра помещалась перед лампой. Такой комбинированный источник давал возможность работать даже без откачки монохроматора. При помощи термостолбика определялось отношение интенсивностей линий 1850 и 2537 Å. В наших условиях это отношение лежало в пределах 2÷5 в зависимости от расположения искры и лампы и их режима. Яркости люминофора при возбуждении линиями 1850 и 2537 Å измерялись при помощи фотоумножителя (висмуто-цезиевого). Люминофор помещался в кювету в виде практически непрозрачного толстого слоя. Измерения были проведены для ряда неламповых люминофоров.

Таблица 1

Люминофоры	$ZnSiO_3$		$ZnBeSiO_3$			$MgWO_4$		$CaWO_4$	$Cd_2B_2O_5$	Галлофосфат кальция
	217	1	Р-91	л-27	л-28	Р-37	л-29			
$\frac{\eta\ 1855\ Å}{\eta\ 2537\ Å}$	2,4	2,2	1,8	1,5	1,5	0,83	0,94	1,4	1,2	1,05

В табл. 1 сведены данные для отношения чувствительностей к линии 1850 и 2537 Å. Эти данные согласуются с данными нашей предыдущей работы. Пользуясь данными табл. 1 и значениями квантового выхода при возбуждении линией 2537 Å, полученными Шкловером [3], можно вычислить квантовый выход при возбуждении линией 1850 Å.

В табл. 2 сведены результаты таких расчетов. Следует отметить, что значения, приведенные в табл. 2, не претендуют на большую точность, но явно свидетельствуют о наличии квантовых выходов, превышающих единицу при возбуждении линией 1850 Å.

Таблица 2

Люминофоры	Энергетический выход		Квантовый выход	
	$\eta_э$ 1850	$\eta_э$ 2537	$\eta_{кв}$1850	$\eta_{кв}$2537
Виллемит 217	1,0	0,44	2,9	0,91
Виллемит	0,63	0,26	1,8	0,54
$ZnBeSiO_3$ (ВЭИ)	0,5	0,28	1,6	0,67
$MgWO_4$ (ВЭИ)	0,38	0,46	1,0	0,92
MWO_4 л-29	0,44	0,46	1,14	0,92
$Cd_2B_2O_5$	0,37	0,31	1,3	0,79
Галлофосфат кальция	0,46	0,54	1,4	0,98

Таким образом, подтвердился сделанный нами ранее вывод о возможности размена энергии фотонов в области 1850 Å. Как видно из табл. 1, отношение чувствительностей зависит от типа люминофора. Поэтому при изменении условий возбуждения следует ожидать изменения спектральной кривой люминесценции смеси люминофоров.

На рис. 2 приведены кривые для смеси $ZnBeSiO_3$ и $MgWO_4$, полученные при возбуждении внутри люминосцентной лампы (2537 + 1850 Å) и при

озбуждении линией 2537 Å от кварцевой лампы с фильтром. Наблюдается аметный эффект изменения спектральной кривой.

На рис. 3 приведены качественные результаты, полученные фотографическим методом при возбуждении той же смеси у каждой из линий 1850 и

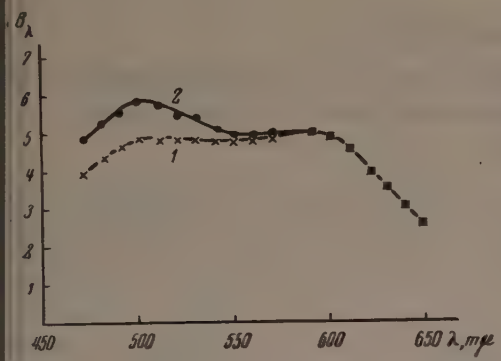


Рис. 2. Спектральное распределение в полосе смеси $ZnBeSiO_3$ и $MgWO_4$: *1* — в лампе, *2* — вне лампы

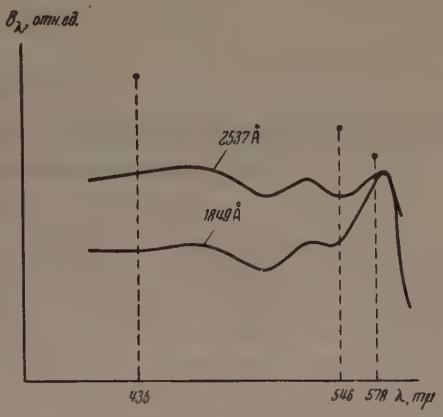


Рис. 3. Спектральное распределение в полосе смеси $ZnBeSiO_3$ и $MgWO_4$ в свете отдельных линий

2537 Å в отдельности. Сопоставление рис. 2 и 3 свидетельствует о заметной роли линии 1850 Å в возбуждении люминофоров в люминесцентной лампе.

Всесоюзный научно-исследовательский
светотехнический институт

Цитированная литература

1. Бутаева Ф. А., Фабрикант В. А., Изв. АН СССР, Серия физич., **18**, *2* (1949).
2. Шкловер Д. А., ЖТФ, вып. II, 1239 (1949).
3. Морозова Е., Дипл. раб. МЭИ, 1956.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

З. Л. МОРГЕНШТЕРН

СПЕКТРАЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВЫХОДА И АБСОЛЮТНЫЙ ВЫХОД ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ЩЕЛОЧНЫХ ЙОДИДОВ, АКТИВИРОВАННЫХ ТАЛЛИЕМ *

Щелочные йодиды, активированные таллием, дают высокий выход свечения при возбуждении γ-лучами, вследствие чего и применяются как счетчики сцинтилляций. Имеющиеся экспериментальные данные указывают на то, что существует передача энергии возбуждения от основной решетки к активатору. Для выяснения механизма передачи представляют интерес исследования спектральной зависимости выхода свечения при фотовозбуждении, особенно в области поглощения основного вещества, а также получение данных об абсолютном выходе свечения этих фосфóров.

В настоящей работе измерена спектральная зависимость выхода свечения фосфоров KJ-Tl, NaJ-Tl, CsJ-Tl, разработан метод и проведены измерения абсолютного квантового выхода фотолюминесценции некоторых щелочно-галоидных фосфóров.

Квантовый выход фотолюминесценции $\eta_{\text{кв}} = \frac{F}{E}$, где F и E — излученная и поглощенная энергии, выраженные в числе квантов. Для получения абсолютного значения $\eta_{\text{кв}}$ достаточно измерить F и E в в одних и тех же относительных единицах. Измерения выхода производились в фотометрическом шаре (для учета полного светового потока) с использованием в качестве приемника люминофора-преобразователя (люмогена светло-желтого, имеющего постоянный квантовый выход в области 240—500 $m\mu$) и фотоумножителя (ФЭУ-19).

Абсолютный квантовый выход KJ-Tl при возбуждении в двух полосах поглощения активатора оказался практически одинаковым: $\eta_{\text{кв}} = 0{,}75—0{,}80$.

Для NaJ-Tl при возбуждении в длинноволновой полосе поглощения активатора $\eta_{\text{кв}} = 0{,}61$, в коротковолновой — 0,40; выход для фосфóра CsJ-Tl, определенный путем сравнения с KJ-Tl, при возбуждении в полосах поглощения активатора равен 0,84.

Относительное спектральное распределение квантового выхода люминесценции кристаллов измерялось по сравнению с люминофором, имеющим постоянный квантовый выход в измеряемой области (антрацен, салициловокислый натрий). Обнаружено постоянство выхода в пределах полос поглощения активатора, сдвиг кривой выхода относительно кривой поглощения в длинноволновую область спектра и резкое уменьшение выхода в области первого максимума поглощения основного вещества.

При переходе в более коротковолновую область снова начинается некоторый рост выхода.

Из полученных результатов можно сделать вывод о том, что при поглощении света в первом максимуме собственного поглощения щелочно-галоидных кристаллов (который принято приписывать экситону) энергия от основной решетки к активатору передается с малой эффективностью.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

* Подробная статья опубликована в ДАН СССР, 105, 250 (1955) и ЖЭТФ, 29, 904 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

Н. Д. ПОТЕХИНА

К ВОПРОСУ О РАСЧЕТЕ СПЕКТРОВ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КРИСТАЛЛОФОСФОРОВ *

Экспериментально наблюдаемые в кристаллофосфо́ре NaCl-Ag полосы поглощения с максимумом при 210 mμ и испускания при 250 mμ приписываются переходам в ионе серебра, причем некоторые авторы связывают их с запрещенным переходом $^3D_1 - {}^1S_0$, другие — с разрешенным $^3P_1 - {}^1S_0$.

Мы произвели теоретический расчет полос испускания и поглощения для этих переходов в ионе серебра с учетом влияния поля кристаллической решетки. В качестве метода расчета был принят метод Вильямса [1], основанный на электростатической теории кристаллических решеток Борна — Майера. Центром люминесценции считался ион серебра, замещающий в решетке положительный ион натрия. Внедрение иона серебра вызывает смещение положений равновесия ближайших к нему шести отрицательных ионов хлора.

Рассматривая полносимметричные колебания ионов хлора около внедренного иона, мы вычислили энергию комплекса $Ag^+ + 6Cl^-$ в зависимости от конфигурационной координаты Δa, характеризующей смещения ионов по радиальным направлениям. Для вычисления энергии центра люминесценции в основном состоянии использовались результаты работы Майера [2]. Для расчета возбужденных состояний были определены волновые функции иона серебра для конфигурации $4d^95s$ и $4d^95p$, с которыми вычислялись далее поляризуемости, константы отталкивания и интегралы кулоновского перекрытия.

В результате получены конфигурационные кривые для энергии, на основе которых в предположении больцмановского распределения центров по энергиям определялись теоретические полосы испускания и поглощения.

Сравнение рассчитанных полос с наблюдаемыми приводит к выводу, что удовлетворительное согласие с опытом по отношению к положению максимумов и форме полос получается, если ответственным за эти полосы считать переход $^3P_1 - {}^1S_0$ в ионе серебра.

Этот результат нельзя считать достаточно строгим и окончательным в силу полуэмпирического характера метода расчета, включающего в себя ряд положений, нуждающихся в теоретическом обосновании.

Физический факультет
Ленинградского гос. университета
им. А. А. Жданова

Цитированная литература

1. Williams F. E., J. Chem. Phys., 19, 457 (1951).
2. Mayer J. E., J. Chem. Phys., 1, 270, 343 (1933).

---

* Подробная статья опубликована в «Оптике и спектроскопии», 2, 388 (1957).

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДУ Н. Д. ПОТЕХИНОЙ

В о п р о с. — Какое имеется соображение в пользу того, что учитывается только полностью симметричное движение ионов хлора, так что вводится лишь одна конфигурационная координата и считается, что окружение вокруг активатора колеблется симметрично — 6 ионов хлора одновременно приближаются и удаляются? Почему не нужно принимать во внимание такие колебания, когда один ион приближается, а другой в это время удаляется?

Н. Д. П о т е х и н а. — В пользу такого рассмотрения говорят некоторые работы; главный вклад дают именно такие симметричные колебания. Недавно появилась работа, которая показывает, что внедрение иона активатора приводит к появлению в решетке такого колебания или вокруг иона Ag, или вокруг пустого узла. Так что косвенные доказательства возможности применять такую модель есть.

В о п р о с. Это относится к локальным колебаниям, которые возникают вокруг активатора. Но основные колебания решетки влияют значительно меньше?

Н. Д. П о т е х и н а. — Да, значительно меньше.

К. К. РЕБАНЕ

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ИНФРАКРАСНОЙ РАДИАЦИИ НА СВЕЧЕНИЕ ФОСФО́РОВ ТИПА СУЛЬФИДА ЦИНКА *

Вопрос о влиянии инфракрасного (и.-к.) света на фосфо́ры представляет интерес с двух точек зрения: с точки зрения исследования квантового выхода (и.-к. тушение) и с точки зрения исследования центров захвата в фосфо́рах. В данной работе рассматриваются обе стороны вопроса, так как они связаны между собой.

Нами были измерены кривые чувствительности к и.-к. тушению и к и.-к. вспышке следующих фосфо́ров: ZnS-Cu($MgCl_2$); ZnS, ZnO-Cu(NaCl); ZnS-Cu(NaCl); ZnS-Cu(KCl); ZnS-Cu, Co(NaCl); ZnS-Cu, Ni(NaCl) и ZnS-Cu, Fe(NaCl). Было найдено, что чувствительность к.и-к. свету у этих фосфо́ров имеет два максимума, которые находятся около 1250 mμ и 740—800 mμ. Положение максимумов чувствительности к и.-к. вспышке хорошо совпадает с положением максимумов чувствительности к и.-к. тушению.

Для ряда фосфо́ров при помощи исследования термооптического высвечивания [1—3] определена связь между максимумами термовысвечивания и максимумами на кривых чувствительности к и.-к. вспышке. На основе этих данных максимуму чувствительности к и.-к. свету около 1250 mμ соответствует термомаксимум в области температур 40—60°, а максимуму около 740—800 mμ соответствует термомаксимум около 100—120°. Отношение оптической энергии ионизации (E_λ) к термической ($E_т$) оказалось равным примерно 1,5.

На основе данных о повторных захватах при и.-к. вспышке и данных Гарлика и Гибсона [4] о знаке носителей термотока можно было сделать вывод о том, что вспышка под действием света с $\lambda \approx 800$ mμ возникает при выбрасывании электронов с уровней захвата в зону проводимости.

Так как в исследуемых нами фосфо́рах всегда вместе с и.-к. тушением в начале процесса наблюдается и.-к. вспышка, то для первоначального действия и.-к. света возможны два механизма: 1) и.-к. свет освобождает только электроны; 2) и.-к. свет освобождает одновременно и электроны и дырки. Какая из этих возможностей осуществляется на деле, следует еще экспериментально выяснить.

Зависимость и.-к. тушения от температуры образца и сравнение зависимости изменения ширины спектра свечения под влиянием и.-к. света

* Подробная статья опубликована в Материалах V Совещания по люминесценции (Тарту, 1956).

под влиянием температуры показали, что влияние и.-к. света нельзя объяснить локальным нагревом, обусловленным поглощением и.-к. света [5].

Исследование влияния и.-к. света на зависимость интенсивности свечения I от интенсивности возбуждения E показывает, что под действием и.-к. света появляется или увеличивается суперлинейность и что зависимость I от E может быть более резкая, чем квадратичная. Явление суперлинейности при и.-к. тушении, надо полагать, аналогично явлению суперлинейности при других видах тушения [6—8]. Это явление можно объяснить при помощи предположения, что сами безызлучательные переходы происходят вне центров свечения, т. е. что и.-к. тушение есть внешнее тушение.

Учет полученных нами экспериментальных данных, в особенности данных о сильной суперлинейности при облучении фосфóров и.-к. светом, и сравнение процессов тушения с процессами вспышки в двухактиваторных фосфóрах позволяет полагать, что безызлучательные переходы, обусловленные и.-к. светом, происходят в особых центрах тушения, которые конкурируют с центрами свечения в процессе рекомбинации.

Институт физики и астрономии
АН ЭССР

Цитированная литература

1. Лущик Ч. Б., Труды ИФА АН ЭССР, **4**, 42 (1956).
2. Лущик Ч. Б., Заитов Ф. Н., Труды ИФА АН ЭССР, **4**, 53 (1956).
3. Ребане К. К., Труды ИФА АН ЭССР, **4**, 82 (1956).
4. Garlick G. F., Gibson A. F., JOSA, **39**, 935 (1949).
5. Ребане К. К., Диссертация.— ИФА АН ЭССР, 1955.
6. Толстой Н. А., ДАН СССР, **95**, 249 (1954).
7. Nail N. R., Urbach F., Perlman D., JOSA, **39**, 690 (1949).
8. Duboc C., Brit. J. Appl. Phys., Suppl., **4**, 107 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

Л. М. БЕЛЯЕВ, М. Д. ГАЛАНИН, З. Л. МОРГЕНШТЕРН и З. А. ЧИЖИКОВА

ЗАВИСИМОСТЬ ВЫХОДА γ- И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ЩЕЛОЧНЫХ ЙОДИДОВ, АКТИВИРОВАННЫХ ТАЛЛИЕМ, ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ АКТИВАТОРА *

Применение кристаллов щелочных йодидов, активированных таллием, в счетчиках сцинтилляций обусловлено высоким выходом (порядка десятков процентов) их люминесценции под действием высокоэнергетических частиц. При малой концентрации активатора поглощение энергии частицы происходит главным образом в основной решетке, и высокий выход люминесценции активатора означает, что имеет место весьма эффективная передача энергии от решетки к активатору.

В работе была поставлена задача выяснить, при каких концентрациях активатора эта передача происходит с достаточной эффективностью, и установить таким образом среднее расстояние, на которое может происходить миграция энергии в решетке.

Исследования проводились на монокристаллах NaJ, KJ и CsJ, активированных таллием, концентрация которого в кристаллах определялась полярографическим методом. Измерения относительного выхода при возбуждении светом из области первой полосы поглощения Tl показали, что выход не зависит от концентрации, т. е., что в исследованных пределах (до $\sim 1{,}6 \cdot 10^{-3}$ мол.Tl/мол.MeJ) концентрационное тушение не наблюдается.

Относительный выход при возбуждении γ-лучами, измерявшийся как по амплитуде сцинтилляций, так и по интенсивности суммарного свечения, растет при увеличении концентрации Tl и стремится к насыщению при дальнейшем увеличении концентрации**. Характеристическая концентрация, при которой достигается половинное значение предельного выхода, составляет для NaJ-Tl $5{,}9 \cdot 10^{-5}$ мол. Tl/мол.NaJ, для KJ-Tl $24{,}4 \cdot 10^{-5}$ мол.Tl/мол.KJ, для CsJ-Tl $< 3 \cdot 10^{-5}$ мол.Tl/мол.CsJ. Это соответствует средним расстояниям между ионами активатора: соответственно, 105, 72 и >178 Å, или ~ 32, 20 и >40 постоянных решетки.

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДУ Л. М. БЕЛЯЕВА, М. Д. ГАЛАНИНА, З. Л. МОРГЕНШТЕРН и З. А. ЧИЖИКОВОЙ

Л. М. Беляев. — Активатор в кристалле, выращенном любым методом (Киропулуса или Стокбаргера), распределен неравномерно; это делает кристаллы непригодными для спектрометрических целей. Исследование зависимости выхода люминесценции от концентрации активатора позволило найти область таких концентраций активатора, при которых неоднородность его распределения сказывается на выходе люминесценции очень мало.

Проведенная нами работа с применением радиоактивных индикаторов показала степень неоднородности активации и позволила установить соотношение содержания активатора в шихте и в кристалле.

* Подробная статья опубликована в ДАН СССР, 99, 691 (1954); 105, 57 (1955).

** Для CsJ-Tl рост интенсивности свечения с концентрацией не удалось наблюдать, так как в имевшихся в нашем распоряжении кристаллах, приготовленных без введения таллия, были его следы, которые оказывались достаточными для получения большого выхода. Следы таллия, не определявшиеся аналитически, обнаруживались по спектрам возбуждения и спектрам поглощения толстого кристалла.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

И. К. ПЛЯВИНЬ

КИНЕТИКА γ-СЦИНТИЛЛЯЦИЙ В КРИСТАЛЛАХ ЙОДИСТОГО НАТРИЯ, АКТИВИРОВАННЫХ ТАЛЛИЕМ *

Путем однократного осциллографирования отдельных γ-сцинтилляций в кристаллах NaJ — Tl показано, что они имеют очень быстрое нарастание ($\tau \leqslant 6 \cdot 10^{-8}$ сек) и более длительное затухание ($\tau \approx 3 \cdot 10^{-7}$ сек), т. е. кинетика γ-сцинтилляций аналогична кинетике сцинтилляций, наблюдавшейся Эби и Енчке при возбуждении дейтонами.

Затухание γ-сцинтилляций происходит в пределах ошибок по экспоненциальному закону, причем τ зависит от температуры, что согласуется с данными Бонаноми и Росселя, полученными другим методом. Время τ затухания γ-сцинтилляций нельзя сопоставлять с вероятностью излучательного перехода $^3P_1 - {}^1S_0$ в активаторе Tl. Это время характеризует, по-видимому, уровни захата электронов или дырок в NaJ-Tl. Зависимость $\ln \tau$ от обратной температуры дает в области температур от +80 до —175° две прямые, соответствующие энергиям активации 0,15 и 0,05 eV. При комнатной температуре затухание определяется уровнями 0,15 eV, при более низких температурах начинают играть роль более мелкие уровни.

При температурах от —140 до —175° в начале сцинтилляции наблюдается короткая компонента с длительностью $\sim 10^{-7}$ сек.

Вероятность перехода, вычисленная по площади первой полосы поглощения Tl в NaJ (максимум ~295 mμ) из измерений поглощения в кристаллах с известной концентрацией таллия, дает $\tau \sim 4 \cdot 10^{-8}$ сек. Эта величина согласуется с временем нарастания сцинтилляций, что подтверждает предположение о том, что сцинтилляция включает двухступенчатый процесс, состоящий из безызлучательного перехода (освобождение с уровней захвата) и излучательного перехода в активаторе.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДУ И. К. ПЛЯВИНЬ

М. Д. Галанин. — Результаты И. К. Плявинь с несомненностью показывают, что процесс сцинтилляций, а также, по-видимому, и фотолюминесценция включают пребывание на каких-то метастабильных уровнях. Однако пока неизвестно, происходит ли захват электронов или дырок, а также какова природа уровней захвата. По-видимому, участвующие в этих процессах уровни отличаются от уровней локализации, расположенных в запрещенной зоне вблизи дна зоны проводимости, так как обычно считается, что фотопроводимость при возбуждении в полосах поглощения активатора отсутствует.

---

* Подробная статья опубликована в «Оптике и спектроскопии», 2, 384 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

М. Л. КАЦ

АТОМАРНЫЕ ЦЕНТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И СВЕЧЕНИЯ В ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ ФОСФО́РАХ, АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ, И ИХ ОБРАЗОВАНИЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЖЕСТКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

(Краткое содержание доклада)

Спектры поглощения щелочно-галоидных фосфо́ров, активированных ионами тяжелых металлов, содержат, как известно, у длинноволнового края собственного поглощения основания резкие полосы, характерные для активирующей примеси.

Под действием рентгеновых или γ-лучей спектры поглощения щелочно-галоидных фосфо́ров сильно изменяются; помимо известных полос, обусловленных F-центрами, возникает ряд новых, преимущественно в ультрафиолетовой области, обусловленных активаторными центрами, но видоизмененными действием жесткого излучения.

Одновременно возникают в ряде случаев (Ag, Cu, Sn, Pb и др.) новые спектральные полосы люминесценции, обусловленные видоизмененными активаторными центрами, а в отдельных случаях способность люминесцировать вообще возникает лишь в результате облучения фосфо́ра рентгеновыми лучами; так, например, в нерентгенизованных фосфо́рах NaCl-Ni флуоресценция не возбуждается светом, соответствующим полосе селективного поглощения активатора (246 mμ). Лишь после облучения фосфо́ра рентгеновыми лучами, создающими новые полосы поглощения 216, 279, 350 и 465 mμ, в NaCl-Ni наблюдается характерная оранжево-красная яркая флуоресценция, возбуждаемая длинноволновым ультрафиолетовым светом.

Исследование спектров поглощения и люминесценции, термического высвечивания, обесцвечивающего действия монохроматического света и других свойств центров поглощения и свечения, возникающих под действием жесткого излучения в щелочно-галоидных кристаллофосфо́рах, активированных ионами тяжелых металлов, показывает, что новые центры возникают вследствие захвата ионами активатора свободных электронов и превращением ионных центров активатора в атомарные центры. Этот вывод особенно убедительно подкрепляется идентичностью спектральных полос поглощения, возникающих под действием рентгеновых или γ-лучей и в результате обычного аддитивного окрашивания путем введения электронов извне.

Анализ экспериментальных данных показывает, что в случае щелочно-галоидных фосфо́ров, активированных серебром, отдельные спектральные полосы, например, 288 mμ у KCl-Ag, обусловлены центрами, представляющими собой своеобразные F-центры, в которых один из шести катионов, соседних с вакантным узлом галоида, является ионом серебра. Так как энергия ионизации Ag (7,54 eV) больше, чем у Na(5,12 eV), то естественно ожидать, во-первых, что полоса должна быть смещена относительно F-полосы в коротковолновую область и, во-вторых, что электрон будет теснее связан с ионом Ag^+, чем с каждым ионом Na^+ в отдельности.

Гипотеза Л. М. Шамовского о том, что упомянутая полоса обязана поглощению света тонкими пленками, образующимися на внутренних межкристаллических поверхностях мозаичной субструктуры кристалла, не соответствует имеющимся экспериментальным данным. В частности, атомарная полоса 288 mμ (KCl-Ag) фотоэлектрически не активна и она не наблюдается в спектрах поглощения тонких и сверхтонких слоев серебра, нанесенных на поверхности различных диэлектриков, хотя другие, более длинноволновые, полосы поглощения 315, 340 и 440 mμ (KCl-Ag), возникающие под действием жесткого излучения, наблюдаются в спектрах указанных слоев.

Полоса 440 mμ обусловлена коллоидными частицами серебра, а полосы 315 и 340 mμ аналогично подобным полосам, исследованным Е. А. Кирилловым в засвеченных кристаллах галоидного серебра, могут быть обусловлены частицами, промежуточными между атомарными и коллоидными, представляющими собой небольшие группы атомов.

Обладая способностью захватывать свободные электроны, активатор одновременно выполняет функции центров прилипания, что связано с возникновением в энергетическом спектре электрона характерных для активирующей примеси акцепторных локальных уровней энергии.

Центрами захвата в щелочно-галоидных фосфо́рах могут служить также неактивирующие примеси, как, например, ионы щелочно-земельных металлов.

В обоих случаях указанные уровни захвата проявляются в виде характерных полос в спектрах поглощения и соответствующих пиков в кривых термического высвечивания.

Кроме электронных центров поглощения, в щелочно-галоидных фосфо́рах возникают под действием жесткого излучения также центры дырочного типа. Такими центрами обусловлена, например, полоса 216 mμ в спектре поглощения NaCl-Ni.

Исследование изменений, возникающих в спектрах поглощения и свечения щелочно-галоидных фосфо́ров под действием жесткого излучения, имеет значение не только для изучения природы центров свечения и захвата, но и открывает перспективы разработки новых принципов дозиметрии рентгеновых и радиоактивных лучей.

Саратовский гос. университет
им. Н. Г. Чернышевского

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

А. С. АНДРИАНОВ и М. Л. КАЦ

ДЕЙСТВИЕ РЕНТГЕНОВЫХ ЛУЧЕЙ НА ПОГЛОЩЕНИЕ И СВЕЧЕНИЕ ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ ФОСФО́РОВ, АКТИВИРОВАННЫХ ОЛОВОМ

(Краткое содержание доклада)

Исследование изменений, возникающих в свойствах центров поглощения и свечения под действием различных факторов, может несомненно способствовать изучению природы этих центров. Особенно большой интерес представляют щелочно-галоидные фосфо́ры с оловом в качестве активатора ввиду особенностей структуры их спектров поглощения. Последние содержат по шесть спектральных полос, имеющих в случае KCl-Sn максимумы при 224, 232, 240, 252, 276 и 296 mμ.

После облучения фосфо́ра рентгеновыми лучами поглощение резко падает в коротковолновых максимумах 224, 232, 246 mμ и возрастает в спектральной области, в которой расположены длинноволновые максимумы. В сильно рентгенизованных фосфо́рах коротковолновая группа превращается в полосу с одним размытым максимумом. Указанные изменения в спектрах поглощения, вызванные действием рентгеновых лучей, обратимы; после прогрева рентгенизованного фосфо́ра интенсивность поглощения в области коротковолновых полос возрастает, опять появляется структура полосы и восстанавливается прежний вид кривой поглощения.

Аддитивное окрашивание щелочно-галоидных фосфо́ров, активированных оловом, приводит в общем к таким же изменениям в спектрах поглощения, какие возникают под действием рентгеновых лучей. Но в случае аддитивного окрашивания в кристалл, как известно, проникают извне электроны, локализующиеся в пустых узлах ионов галоида и у других неоднородностей кристалла. Следовательно, рассмотренные изменения в спектрах поглощения обусловлены в обоих случаях, т. е. при аддитивном окрашивании и под действием рентгеновых лучей, одной и той же причиной, а именно — захватом некоторой частью ионов активатора добавочных электронов. Подобными ионами активатора, захватившими избыточные электроны, обусловлено возрастание поглощения в спектральной области, в которой расположены длинноволновые полосы поглощения нерентгенизованных фосфо́ров.

Щелочно-галоидные фосфо́ры с оловом в качестве активатора, облученные рентгеновыми лучами, помимо флуоресценции с характерным спектром, обладают также термолюминесценцией, однако с иным спектром свечения. Различие в спектрах свидетельствует о различии в механизме флуоресценции и термолюминесценции. В последнем случае свечение, по-видимому, связано с процессом захвата избыточных электронов ионами активатора, превращающимися при этом в однократно ионизованные или квазинейтральные атомарные центры олова.

Саратовский гос. университет
им. Н. Г. Чернышевского

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

М. Л. КАЦ и В. К. НИКОЛЬСКИЙ

О МЕХАНИЗМЕ СЕЛЕКТИВНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ АКТИВАТОРА В ФОСФО́РАХ KCl-Ag*

Спектры поглощения щелочно-галоидных фосфо́ров, активированных серебром, были объектом исследования Смакулы (1927), Форро (1929), Като (1943), Этцеля и Шульмана (1954). Однако результаты измерений разноречивы; Смакула и Като обнаружили у длинноволнового края собственного поглощения основного вещества решетки по одной активаторной полосе, тогда как, по данным Форро, а также Этцеля и Шульмана, селективное поглощение активатора проявляется в виде двух или трех спектральных полос. Механизм поглощения упомянутых фосфо́ров остается невыясненным.

По нашим данным, спектр селективного поглощения активатора в фосфо́ре KCl-Ag состоит из двух интенсивных полос с резкими максимумами при 216 и 228 mμ и одной весьма слабой полосы с максимумом около 245 mμ.

По аналогии с чистыми щелочно-галоидными кристаллами можно было бы предположить, что селективные полосы в спектре KCl-Ag связаны с возбуждением и последущим переходом электрона от иона галоида к смежному катиону, но не щелочного металла, а серебра. Однако анализ экспериментальных данных показывает, что подобный механизм поглощения исключается. Имеющиеся данные также не согласуются с гипотезой о комплексной природе центров селективного поглощения в щелочно-галоидных фосфо́рах, активированных серебром.

Весьма интересные изменения возникают в спектре поглощения KCl-Ag после облучения фосфо́ра рентгеновыми лучами. Прежде всего обнаруживается ряд новых сильных полос поглощения в длинноволновой области (270—500 mμ), в которой нерентгенизованный фосфо́р KCl-Ag совершенно прозрачен. В коротковолновой области также возникают две сильные полосы поглощения с максимумами при 222 и 235 mμ и слабая полоса около 260 mμ.

Сравнение полос поглощения активатора 216, 228 и 245 mμ в нерентгенизованных фосфо́рах KCl-Ag и коротковолновых полос 222, 235 и 260 mμ, возникающих после рентгенизации, со спектрами поглощения газообразных и гидратированных ионов Ag^+ позволяет отнести эти полосы определенным электронным переходам.

Подобное сравнение показывает, что значения разностей $\Delta\nu$ между компонентами триплета ионов Ag^+ в газообразном состоянии очень хорошо совпадают с разностями $\Delta\nu$ между максимумами полос, наблюдаемых в спектрах гидратированных ионов серебра и фосфо́ров KCl-Ag до и после их облучения рентгеновыми лучами. Отсюда несомненно следует, что во всех перечисленных случаях полосы обусловлены одинаковыми электронными переходами между основным состоянием $^1S_0$ и компонентами триплета $^3P_2$, $^3P_1$ и $^3P_0$. Взаимодействие ионов серебра с окружающими

* Подробная статья опубликована в Сб. Материалы V Совещания по люминесценции, Тарту, 1957.

ионами основного вещества в жидком и твердом растворах приводит к расширению спектральных линий свободной примеси в спектральные полосы и их смещению в длинноволновую область спектра.

Из отнесения полос поглощения 216, 228 и 245 mμ в спектре нерентгенизованных фосфóров и 222, 235 и 260 mμ у рентгенизованных фосфóров KCl-Ag к соответственно одинаковым электронным переходам следует, что под действием рентгеновых лучей полосы поглощения некоторой части ионов серебра просто смещаются в длинноволновую область. Это смещение может быть вызвано возникающими под действием рентгеновых лучей дефектами (например, анионными и катионными вакансиями, положительными дырками), часть из которых, по-видимому, локализуется вблизи ионов активатора.

Саратовский гос. университет
им. Н. Г. Чернышевского

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДАМ М. Л. КАЦА; М. Л. КАЦА и А. С. АНДРИАНОВА; М. Л. КАЦА и В. К. НИКОЛЬСКОГО

Ф. Ф. Волькенштейн.— По поводу модели *A*-центра. Как известно, *F*-центры являются акцепторами электронов. Если фосфóр освещается *F*-полосой, то число *F*-центров падает и увеличивается число *F'* центров. То же должно происходить в *A*-центре: он должен захватывать второй электрон, как обычный *F*-центр, и, таким образом, если освещать кристалл *A*-полосой, то должна возникать некая более длинноволновая *A'*-полоса, соответствующая центру не с одним, а с двумя электронами. Если бы это было так, то это было бы веским аргументом в пользу предлагаемой модели.

М. Л. Кац. — *A*-полоса (288 mμ) очень устойчива к действию света, а мы пользуемся источником с очень малой интенсивностью — водородной лампой. Поэтому здесь вся трудность чисто экспериментальная — нужно найти более сильный источник света или, может быть, работать при низких температурах.

Л. И. Тарасова. — В связи с интерпретацией длинноволновых полос излучения нерентгенизованных щелочно-галоидных фосфóров, активированных серебром, предлагаемой М. Л. Кацем, я хочу сообщить некоторые предварительные результаты, любезно предоставленные по нашей просьбе П. П. Феофиловым.

Было обнаружено, что излучение в фиолетовой полосе люминесценции фосфóра NaCl-Ag почти полностью поляризовано. Характер азимутальной зависимости степени поляризации указывает, что осцилляторы, ответственные за излучение полосы, ориентированы по осям четвертого порядка, т. е. в направлении $Ag^+ — Cl^-$.

Эти результаты находятся в соответствии с моделью М. Л. Каца, но не согласуются с точкой зрения ряда авторов (в частности, Шульмана), согласно которой рассматриваемая полоса приписывается парам ионов Ag^+, расположенных в соседних узлах решетки — осциллятор был бы ориентирован по осям второго порядка.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

А. А. БУНДЕЛЬ, М. Ф. ПОПОВ и Ю. А. ЧИЖУНОВА

СВЕЧЕНИЕ ЛЮМИНОФОРОВ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ КОРОТКИМИ ИМПУЛЬСАМИ *

Согласно существующим представлениям, при импульсном возбуждении максимальная яркость свечения, достигаемая к концу возбуждения, у люминофоров с рекомбинационным свечением должна изменяться пропорционально второй степени, у люминофоров со свечением дискретных центров — пропорционально первой степени мощности возбуждающего импульса. Нами это проверено опытным путем (осциллографически) на люминофорах ZnS_{55}, CdS_{45}-Ag $(2\cdot10^{-4})$; 1,7 ZnO,SiO_2-Mn$(3\cdot10^{-3})$ и $CaWO_4$ при возбуждении рентгеновскими импульсами длительностью от $2{,}6\cdot10^{-5}$ до $1{,}5\cdot10^{-3}$ сек. В каждой из четырех серий опытов полная энергия возбуждения, сообщаемая люминофору за время импульса, оставалась постоянной, изменяясь от серии к серии в отношении 1 : 2,25 : 4 : 9.

Обнаружено, что при данной энергии импульса у всех люминофоров, независимо от механизма свечения, максимальная яркость при уменьшении длительности импульса сначала возрастает. После достижения некоторой, определенной для каждого люминофора, длительности ($2{,}6\cdot10^{-5}$—$1\cdot10^{-4}$ сек для $CaWO_4$, $5\cdot10^{-5}$—$2\cdot10^{-4}$ для ZnS, CdS-Ag и 0,8—$1\cdot10^{-3}$ для 1,7 ZnO,SiO_2-Mn) максимальная яркость перестает зависеть от длительности импульса и определяется только его полной энергией. Поскольку полученные результаты в корне противоречат обычным представлениям, опыты были повторены путем фотографирования развертки свечения на однодисковом фосфороскопе при возбуждении однократным импульсом. При этом получены те же результаты, что и осциллографическим путем.

Полное количество энергии люминесцентного излучения, отдаваемое люминофором при импульсном возбуждении, при изменении длительности импульса от $2\cdot10^{-2}$ до $2\cdot10^{-6}$ сек для $CaWO_4$ и ZnS·CdS-Ag остается постоянным, а для 1,7 ZnO·SiO_2-Mn несколько снижается.

Таким образом, при достаточно коротком возбуждении, когда максимальная яркость определяется полной энергией возбуждающего импульса, происходит усиленное накопление светосуммы.

Институт рентгенологии
и радиологии им. В. М. Молотова

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДУ А. А. БУНДЕЛЯ, М. Д. ПОПОВА и Ю. А. ЧИЖУНОВОЙ

Г. М. Элиашберг. — Эти кривые соответствуют одной и той же экспозиции? Если интенсивность была меньше, то время было больше?

А. А. Бундель. — Опыты осуществлялись так. Мы имели конденсатор, который разряжается до одного и того же напряжения. Длительность импульса регулировалась двумя путями: мы меняли температуру накала катода и длину проволоки, закорачивающей искровой промежуток, которая служила в данном случае отсечкой;

* Подробная статья опубликована в Трудах Института рентгенологии и радиологии, 9, 44 (1955).

затем изменялось расстояние от экрана до фокуса рентгеновской трубки. Отсюда высчитывалась энергия соответствующего импульса по квадрату расстояния. Для каждого расстояния производился ряд промеров при различных длительностях, которые определялись соответствующим образом в отдельных опытах, и таким путем строились эти кривые.

Значения по оси ординат дают при данной длительности импульса величины максимальной яркости, для различных значений полной энергии возбуждения. Она равна постоянной величине заряда конденсатора, деленной на квадрат расстояния. Полная энергия остается постоянной вдоль каждой кривой.

М. Д. Галанин. — Положение квадратичного участка на кривой зависимости интенсивности люминесценции от интенсивности кратковременного возбуждения должно зависеть от плотности возбуждения. Возможно, что причина того, что квадратичная зависимость не наблюдается при импульсном рентгеновском возбуждении, заключается в том, что в каналах возбуждения ионизации, возникающих под действием быстрых электронов, получившихся в результате фотоэффекта, плотность возбуждения весьма велика.

А. А. Бундель. — Мне кажется, что наибольший интерес должны представлять аномалии, наблюдавшиеся нами для люминофоров с механизмом свечения дискретных центров. Что касается цинк-кадмий-сульфидного люминофора, то особенности его свечения при импульсном возбуждении рентгеновыми лучами можно объяснить гораздо легче — либо с точки зрения, только что высказанной М. Д. Галаниным, либо на основе представлений о диффузии возбужденных электронов, развитых В. В. Антоновым-Романовским.

Мне хотелось бы обратить внимание на то обстоятельство, что независимость максимальной яркости, достигаемой к концу возбуждающего импульса, от его длительности устанавливается для всех исследованных нами люминофоров тогда, когда длительность импульса делается равной и меньше средней продолжительности существования центров в возбужденном состоянии. При этом как рекомбинационные, так и мономолекулярные люминофоры ведут себя совершенно одинаково. Это можно было бы объяснить, допустив, что при импульсном возбуждении у рекомбинационных люминофоров электрон забрасывается не в полосу проводимости, а на возбужденные уровни центра свечения.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

Л. М. ШАМОВСКИЙ и Ю. Н. ЖВАНКО

ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВИРОВАННЫЕ ФОСФО́РЫ

Введение

Спектр поглощения щелочно-галоидных фосфо́ров в первом приближении аддитивно складывается из абсорбционных спектров соединений, входящих в состав смешанных кристаллов*. При анализе оптических свойств кристаллофосфо́ров почти всегда удается разделить полосы, обязанные основному веществу и активирующим примесям [1]. Как в основном веществе, так и в активаторе, взятых отдельно, абсорбция света в фундаментальных полосах сопровождается внутренним фотоэффектом. За счет перехода электронов из верхней заполненной зоны в зону проводимости появляются свободные электроны и дырки, движение которых может быть обнаружено по фотопроводимости. Естественно было предположить, что и в кристаллофосфо́рах элементарный процесс возбуждения должен оставаться таким же, как и у его составных частей. Однако такая простая схема возбуждения была отвергнута при интерпретации оптических свойств таллиевых фосфо́ров [2, 3]. В этом случае пришлось бы предполагать, что кристаллофосфо́ры состоят из двух фаз (основная соль и активатор). Между тем опытами было доказано, что при синтезе некоторых фосфо́ров образуются твердые растворы замещения, для которых довольно хорошо соблюдается закон Вегерта. Далее было установлено, что интенсивность длинноволновой полосы поглощения фосфо́ров, связанной несомненно с присутствием в кристалле активаторных примесей, возрастает пропорционально их фактической концентрации [4]. Эти факты как будто бы подтверждают вывод об атомарно-дисперсном распределении активатора. При возбуждении таллиевых фосфо́ров как в активаторных полосах, так и в основном веществе не удается обнаружить фотопроводимости [5]. В связи с этим было принято допущение, что оптическое возбуждение фосфо́ров, особенно в активаторных полосах, следует рассматривать как процессы, целиком связанные с внутренними электронными переходами в самих ионах активатора, расположенных изолированно или парами в узлах решетки смешанного кристалла [3, 6].

Все эти экспериментальные данные получают несколько иное толкование, если принять, что кристаллофосфо́ры имеют микрогетерогенную структуру, обязанную двоякому распределению активатора**.

Линейная зависимость между интенсивностью активаторных полос и общим содержанием введенных примесей не может служить доказа-

* В кристаллофосфо́рах активаторные полосы обычно становятся более резкими.

** Вывод о двояком распределении активатора в щелочно-галоидных фосфо́рах и об их микрогетерогенной структуре был сделан нами в результате анализа специфики процессов аддитивного окрашивания и обесцвечивания [7], а затем подтвержден рентгеноструктурными исследованиями по методу Лауэ [8] и ультрамикроскопически [9]. Двоякое распределение активатора в NaCl-Mn-фосфо́ре подтверждается исследованиями методом парамагнитного резонанса [10]. Показано, что в этом фосфо́ре только одно из состояний активатора эффективно для люминесценции. Активатор в этом состоянии образует локальные агрегаты, а не находится в атомарно-дисперсной форме.

тельством атомарно-дисперсного распределения активатора. Если спектр поглощения соответствует только части активатора, расположенной по контактным поверхностям, то указанная выше линейная зависимость сохранится при условии, если коэффициент двоякого распределения активатора остается постоянным; меняется лишь кажущаяся величина для силы осциллятора при расчете ее по дисперсионной формуле Смакулы [11]. Наблюдаемые же отклонения от закона Вегерта в изменении параметров решетки KCl-Tl-фосфо́ра при увеличении содержания в них таллия достаточно велики; они выходят за пределы возможных экспериментальных погрешностей и не противоречат выводу о двояком распределении активатора [12].

Хотя в таллиевых фосфо́рах фотопроводимость и не промеряется, однако и здесь приходится допускать возможность передачи энергии возбуждения от основного вещества к центрам свечения посредством электронов и дырок [5]. Подробные исследования по термическому высвечиванию и обесцвечиванию щелочно-галоидных фосфо́ров [13] доказывают, что длительное послесвечение в них связано с временной локализацией электронов и дырок на структурных дефектах кристалла, независимых от активатора. Подтверждается также и фотоэлектрическая природа кратковременного свечения возбужденных фосфо́ров, особенно при исследованиях стинцилляций под воздействием ионизирующих радиоактивных излучений*. Поэтому процессы люминесценции приходится рассматривать как результат рекомбинации электронов и дырок на активаторе [5], несмотря на отсутствие измеримой фотопроводимости.

Интенсивность активаторных полос поглощения в KJ-Tl- и KJ-In-фосфо́рах в зависимости от концентрации активатора и формы его соединений

Уже давно и многими исследователями отмечалось, что оптимальная дозировка различных активаторов в кристаллофосфо́рах меняется в очень широких пределах. В общем случае эта дозировка тем выше, чем большей растворимостью обладает данная примесь в решетке основного вещества. В частности, отмечается, что в ZnS-Mn- и ZnS-Pb-фосфо́рах марганец и свинец выполняют двоякую роль — в виде компонента основной решетки и в качестве активатора, когда они располагаются в особых, дефектных местах люминофора [15].

Для выяснения связи между люминесцентными и структурными свойствами кристаллофосфо́ров большое значение приобретают исследования характера распределения активатора в них. Для этих целей наиболее подходящими являются щелочно-галоидные соли, выращиваемые из расплава в виде монокристаллов.

Если активатор распределяется в кристаллофосфо́ре двояким образом, то, очевидно, коэффициент его распределения в двух различных состояниях должен быть тесно связан с характером фазового равновесия в этой двухкомпонентной системе. Поэтому, если вводить в одну и ту же соль один и тот же активатор, но в различных его соединениях, то коэффициент его распределения при одинаковых молярных концентрациях должен быть разным. Так как введенные примеси только в одном из состояний могут служить активатором, то результат двоякого распределения должен прежде всего отразиться на спектре поглощения активаторных полос.

В качестве объекта исследования был выбран KJ, активированный таллием и индием. Активатор использовался в виде металла, иодида закиси

* β-Частица с энергией в 1 MeV порождает в NaJ-Tl-фосфо́ре 20 000—30 000 фотонов в спектре излучения [14].

сульфида. Монокристаллы выращивались из расплава в запаянных амулах. Спектры поглощения промерялись на спектрофотометре СФ-4 на пластинках с двухсторонней оптической полировкой толщиной до 0,008 см. Концентрации активатора в кристаллах определялись полярографически [16], колориметрически [17] и методом флуорометрического титрования. Для анализа состава фосфоров выбирались участки в средней части больших монокристаллов рядом с образцами, используемыми для промеров спектров поглощения.

Спектры поглощения и люминесценции KJ-Tl и KJ-In-фосфóров во всех деталях оказались независимыми от формы соединений использованных активаторов при концентрациях, меньших 10^{-2} %мол. KJ-Tl имеет две активаторные полосы при 285 и 236 mμ. Максимум в спектре люминесценции находится при 410 mμ, и только при высоких концентрациях TlJ наблюдается вторая широкая полоса с максимумом при 460—470 mμ. В KJ-In активаторные полосы имели три максимума: при 310 mμ (малой интенсивности), 262 mμ и короче 230 mμ. Максимум полосы излучения находился при 460 mμ [18].

Кристаллофосфóры, активированные металлом, обладают теми же свойствами, что и образцы с добавками активатора в ионной форме*.

На рис. 1 дается зависимость показателя поглощения KJ-Tl-фосфóров в максимуме длинноволновой полосы при $\lambda = 285$ mμ от фактической (молярной) концентрации Tl в кристаллах. На рис. 2 те же данные для KJ-In-фосфóров относятся к полосе с максимумом при 262 mμ, так как длинноволновая активаторная полоса при 310 mμ в спектре поглощения этих кристаллов едва заметна.

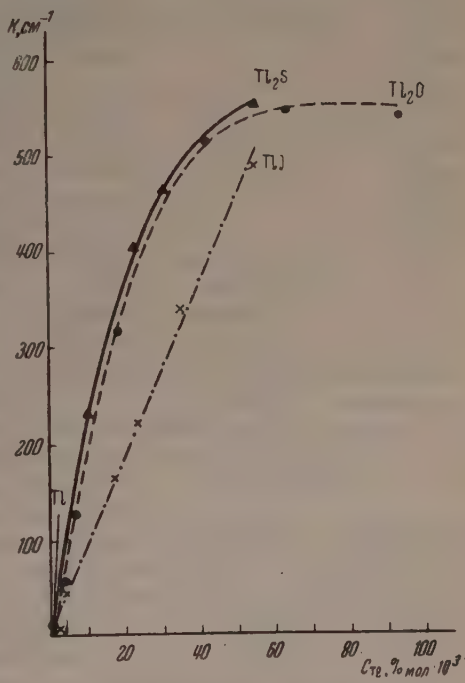


Рис. 1. Зависимость коэффициента поглощения для $\lambda = 285$ mμ в KJ-Tl-фосфóрах от концентрации таллия (по анализу)

Из приведенных выше данных можно сделать следующие выводы.

1. При небольших концентрациях активатора спектры поглощения и люминесценции KJ-Tl- и KJ-In-фосфóров не зависят от формы соединений, используемых при выращивании монокристаллов. Следовательно, в кристаллофосфóрах образуются одни и те же центры поглощения и свечения.

2. При одинаковом (общем) содержании активатора интенсивности характеризующих его полос в спектре поглощения кристаллофосфóров резко различаются между собой. Отсюда следует, что в спектре поглощения фосфóров проявляется только часть введенного активатора, находящегося в особых местах смешанного кристалла. Приведенные результаты подтверждают вывод о двояком распределении активатора в кристаллофосфóрах [20]. Это заключение не зависимо от существующих представлений относительно структуры щелочно-галоидных фосфóров и природы процессов люминесценции.

* Во избежание окисления металлов кристаллы выращивались в атмосфере сухого водорода. Таллий и индий не образуют гидридов, устойчивых при нагревании [19].

3. Наиболее растворимые соединения активатора (образующие с основным веществом фосфо́ра твердые растворы замещения) дают при равных концентрациях менее интенсивные полосы дополнительного поглощения. Отсюда следует, что ионы активатора в узлах решетки не создают центров дополнительного поглощения и центров свечения. Эти свойства принадлежат активатору, который распределяется по контактным поверхностям, создавая полиэдрическую структуру фосфо́ра. Очевидно, добавки активатора в малорастворимой форме, по сравнению с более растворимыми соединениями, будут в большей степени откладываться на контактных поверхностях*. Выделение активатора на межкристаллических поверхностях не является результатом распада пересыщенных твердых растворов. Об этом свидетельствует тот факт, что относительная величина коэффициента двоякого распределения активатора, определяемая по наклону кривых на рис. 1 и 2, сохраняет свое индивидуальное значение, начиная с самых малых концентраций введенных примесей. Распределение активатора в кристаллофосфо́ре в двух различных положениях, очевидно, зависит от фазового равновесия для данной системы, а также способности введенных примесей как поверхностно-активных веществ создавать мозаику. При значительных добавках примесей, а также с повышением скорости кристаллизации на межкристаллических поверхностях могут выделяться полимолекулярные слои активатора.

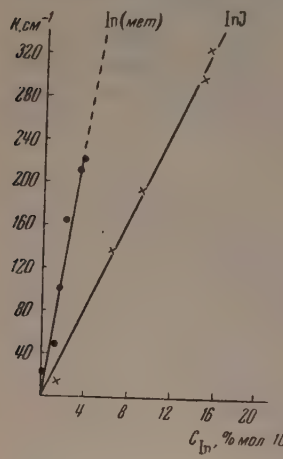


Рис. 2. Зависимость коэффициента поглощения в максимуме активаторной полосы при 262 mμ для KJ — In-фосфоров от концентрации индия

4. Интенсивность активаторных полос в спектре поглощения фосфо́ра при небольших его добавках возрастает пропорционально концентрации введенных примесей**. Однако эта линейная зависимость не может выдвигаться в качестве экспериментального подтверждения для структурной модели фосфо́ров как твердых растворов замещения, так как при одинаковых свойствах и концентрациях активаторных центров интенсивность характеризующих их полос получается различной.

Для малорастворимых соединений активатора наблюдаются отклонения от линейной зависимости (пунктирная прямая на рис. 1), которые указывают на состояние постепенно нарастающего насыщения. Вполне вероятно, что состояние насыщения связано с концентрациями активатора, достаточными для покрытия всех контактных поверхностей мозаичного кристалла. Количество активатора на контактных поверхностях обычно невелико и поэтому мало отражается на величине параметров решетки, когда на твердых растворах проверяется выполнимость закона Вегерта.

---

* При аддитивном окрашивании фосфо́ров, когда ионы активатора, расположенные на контактных поверхностях, восстанавливаются до атомов и группируются в коллоидные частицы, распределение активатора можно наблюдать под ультрамикроскопом [9].

** Полученные нами результаты для системы KJ-TlJ совпадают с данными, опубликованными Юстером и Дельбеком [4]. Авторы изучили зависимость интенсивности активаторных полос от концентрации йодида таллия (до $2 \cdot 10^{-3}$ $\%_{мол}$ Tl) при температуре жидкого азота и гелия. Сила осциллятора, подсчитанная по уравнению Смакулы, оказалась равной 0,17. По нашим измерениям, для комнатных температур эта величина получается равной 0,15. При низких температурах полоса с максимумом при 285 mμ смещается до 282 mμ. Абсорбционные полосы становятся более интенсивными и узкими. Произведение же коэффициента поглощения в максимуме на полуширину остается практически неизменным и не зависящим от температуры.

Металлический таллий и индий создают наиболее интенсивные активаторные полосы. Однако металлы, ввиду их малой растворимости в расплавленных полях, трудно ввести в достаточно больших концентрациях. Металлический таллий или индий дают те же активаторные полосы и тот же спектр излучения фосфóра, как и соединения в ионной форме. Это объясняется характером связи атомов металла на поверхности ионной решетки, подробно рассмотренным в работе Волькенштейна и Рогинского [21]. Здесь трудно допустить возможность реакций двойного обмена. Такое предположение противоречило бы химической природе используемых соединений. Кроме того, реакции двойного обмена приводили бы к образованию йодидов, и кривые на рис. 1 и 2 для металлических активаторов совпадали бы с данными для TlJ и InJ, чего в действительности не наблюдается.

Электронно-акцепторные уровни, возникающие в кристаллах в присутствии активатора

Микродефекты в щелочно-галоидных кристаллах образуют систему электронно-акцепторных уровней, известных под названием F-, F'- и M-центров [22]. Наряду с ними в этих кристаллах могут возникать агрегаты F-центров или R'-центры [23] и коллоидные центры из атомов щелочного металла, которые распределяются по дислокациям [9, 23]. Центры окрашивания внутри решетки и на контактных поверхностях находятся между собой в равновесии [23, 24]. Пластическая деформация кристаллов увеличивает концентрацию электронно-акцепторных уровней на дислокациях *. В аддитивно окрашенном KCl после достаточной пластической деформации F'-, R- и M-центры становятся неустойчивыми, и при облучении кристаллов в F-полосе непосредственно образуются коллоидные агрегаты [25].

В присутствии активатора в кристаллах возникают дополнительные, еще более глубокие, электронно-акцепторные уровни. По мере увеличения концентрации активатора устойчивость F-центров падает [9]. Неустойчивыми становятся и более мелкие электронно-акцепторные уровни.

Учитывая микрогетерогенную структуру щелочно-галоидных фосфóров и двоякое распределение в них активатора, становится возможным выяснить, в каком из двух состояний активатор образует электронно-акцепторные уровни. С этой целью были синтезированы монокристаллы KCl и NaCl по методу Киропулоса с добавками различных количеств AgCl в качестве активатора. Полученные образцы окрашивались в насыщенных парах соответствующего щелочного металла при температуре 550° в течение 20 час. После этого на полированных пластинках промерялись спектры поглощения на спектрофотометре СФ-4.

Выбор объекта исследования определялся следующими обстоятельствами.

1. Хлориды натрия и калия имеют одинаковую структуру. Отличаются они тем, что смешанные кристаллы NaCl-AgCl имеют неограниченную растворимость, в то время как в хлористом калии растворимость этого активатора весьма ограничена [26]. Следовательно, при двояком распределении активатора доля ионов серебра, входящих в узлы решетки по типу изоморфного замещения, в NaCl-Ag будет значительно большей, чем в KCl-Ag. Если в процессе аддитивного окрашивания центрами локализации электронов являются ионы серебра в узлах решетки, то при равной концентрации активатора в обоих фосфóрах интенсивность атомарных полос в спектре поглощения в NaCl-Ag будет значительно выше, чем

* При пластической деформации в 10% в KCl возникает около 10^{17} $см^{-3}$ таких ловушек [25].

в KCl-Ag. Напротив, если система электронно-акцепторных уровней обязана активатору на межкристаллических контактных поверхностях, то атомарные полосы в KCl-Ag будут выше, чем в NaCl-Ag. Атомы серебра не смешиваются со щелочными металлами, и поэтому [27] взаимодействие активатора с электронами можно изучить без побочных осложнений, связанных с образованием крупных коллоидных частиц, которые часто образуются при аддитивном окрашивании кристаллов наряду с другими центрами.

Для этих целей таллиевые фосфóры мало пригодны, так как при их аддитивном окрашивании, даже при малых концентрациях активатора, сразу же образуется высокая концентрация коллоидных частиц различной величины. Возникают широкие полосы поглощения, во много раз перекрывающие по площади активаторные полосы в неокрашенном фосфóре.

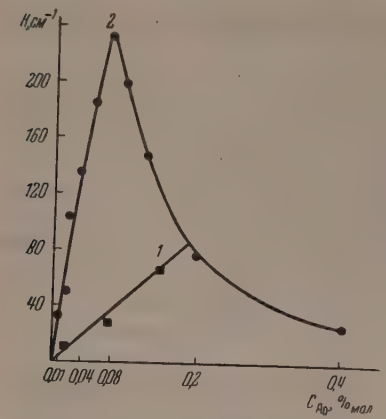


Рис. 3. Зависимость коэффициента поглощения в максимуме атомарной полосы от концентрации серебра в расплаве: *1* —в NaCl-Ag- и *2* — в KCl-Ag-фосфóрах

Под ультрамикроскопом наблюдаются сферические частицы, которые закономерно распределены вдоль дислокаций [9]. Ролледер [28] предполагал, что в аддитивно окрашенном KCl-Tl образуется атомарный таллий несмотря на что, что наблюдаемые им полосы имели полуширину больше 1,5 eV с максимумом $\sim$ 309 mμ. Автор использовал для подсчетов концентрации этих центров формулу Смакулы, приняв для силы осциллятора значение, найденное для *F*-центров в KCl. В действительности же в KCl-Ag-фосфóре максимум полосы поглощения для атомарных центров находится при 285 mμ, а в NaCl-Ag при 273 mμ.

На рис. 3 приведены результаты измерений зависимости показателя поглощения в максимуме этих полос от концентрации активатора, введенного в расплав при выращивании монокристаллов.

В обоих случаях при малых концентрациях активатора интенсивность атомарных полос поглощения аддитивно окрашенных образцов возрастает пропорционально содержанию в них AgCl. При одинаковых содержаниях активатора в KCl-Ag атомарные полосы более интенсивны, чем в NaCl-Ag. Этот результат подтверждает вывод о двояком распределении активатора и вместе с тем указывает, что атомарные центры возникают лишь на контактных поверхностях. Другими словами, активатор создает электронно-акцепторные уровни только на границах блоков микрогетерогенной структуры фосфóра. Ионы же активатора в узлах решетки не локализуют электронов и не восстанавливаются до атомов *.

Активатор создает настолько глубокие уровни локализации электронов, что они не могут термическим путем ионизироваться. Этот вывод непосредственно следует из опытов по обесцвечиванию аддитивно-окрашенных фосфóров. При нагревании их в парах кадмия [7] или в электрическом поле из окрашенных кристаллов удаляются *F*-центры и находящиеся с ними в равновесии коллоиды (а также *R*- и *M*-центры). В противоположность им атомарные центры окрашивания остаются неизменными. Последние могут вновь превратиться в ионы лишь при нагревании окрашенных кристаллов в парах соответствующего галоида. В этом отношении атомар-

* Иной точки зрения придерживается Кац [29]. Он полагает, что атомарные центры представляют собой электроны, локализованные вакантными и анионными узлами, расположенными в решетке рядом с ионными активатора.

ые центры существенно отличаются от других электронно-акцепторных ровней, которые обычно исследуются методом термического высвечивания.

Как видно из рис. 3, интенсивность полосы атомарных центров в KCl-g при 285 mμ с увеличением концентрации активатора вначале возрастает, а затем уменьшается до полного исчезновения этой полосы в спектре оглощения *. Наряду с этим в спектре поглощения появляются и увеличиваются по интенсивности полосы, расположенные в более длинноволновой части спектра. Кристаллы приобретают оранжево-красную окраску, под ультрамикроскопом обнаруживаются коллоидные частицы металла. Мы полагаем, что коллоидные частицы возникают в результате поверхностной миграции атомов металла после того, как достигается некоторый предел в их концентрации. Этот процесс необратим в отличие от равновесия при образовании коллоидных частиц щелочного металла в случае термического или оптического превращения F-центров. В последнем случае процесс коагуляции осуществляется при помощи ионизации F-центров и локализации возникающих электронов на контактных поверхностях с последующей миграцией к ним катионов [30].

Исследование кинетики фосфоресценции NaBr-InSe-фосфо́ра и знака фотоэлектрической проводимости

Способность активатора создавать на контактных поверхностях глубокие электроно-акцепторные уровни приводит к образованию в кристаллофосфо́рах запорных слоев. Если потенциальная энергия электронов на этих поверхностях много ниже энергии электронов у нижнего края зоны проводимости основного кристалла, то в запорных слоях создается своеобразное экранирование.

Мы представляем себе природу экранирования следующим образом. Электроны, локализованные на контактных поверхностях, не могут быть переведены в зону проводимости под влиянием градиента потенциала при наложении на кристалл электрического поля. Этот вывод непосредственно следует из опытов по аддитивному окрашиванию фосфо́ров с оптимальной дозировкой активатора [7]. Следовательно, весь градиент потенциала распределяется в поверхностных слоях. Внутри же кристаллической решетки отсутствует направленное электрическое поле. При таких условиях фотопроводимость не удается промерить, несмотря на то, что в процессе возбуждения в кристалле возникают свободные электроны и дырки. Их движение определяется контактными потенциалами на межкристаллических поверхностях, особенно в тех случаях, когда длина их свободного пробега соизмерима с расстоянием между двумя соседними контактными поверхностями. Когда кристаллофосфо́р возбуждается в активаторных полосах, электроны и дырки появляются только на контактных поверхностях. Существование запорного слоя препятствует их движению через кристалл. Этим объясняется с качественной стороны отсутствие измеримой фотопроводимости в таллиевых фосфо́рах.

Однако такая специфика таллиевых фосфо́ров не дает, по нашему мнению, достаточных оснований для выделения их в особую группу среди других типичных фосфо́ров. В связи с этим нами были предприняты исследования по изысканию новых активаторов для щелочно-галоидных солей, которые позволили бы получать кристаллофосфо́ры с теми же свойствами, как и при добавках таллия, и вместе с тем обладали бы фотопроводимостью, присущей, например цинк-сульфидным фосфо́ром.

Из полученных нами новых фосфо́ров наибольший интерес представляют

* Аналогичные опыты с NaCl-Ag не удались, так как уже при малых концентрациях активатора скорость аддитивного окрашивания резко уменьшается. Даже при длительном нагревании в парах натрия при высоких температурах не удается получить пластинки достаточной толщины для промеров спектров поглощения.

монокристаллы бромистого натрия, активированного InSe. На рис. 4 приведен спектр его поглощения в активаторных полосах. При комнатной температуре наблюдаются три полосы: при 310 mμ (очень слабая), при 255 mμ и короче 220 mμ. Спектр люминесценции (рис. 5) имеет максимум при 420 mμ и, как у всякого типичного фосфо́ра, не зависит от энергии возбуждающего излучения. В отличие от таллиевых фосфо́ров, монокристаллы NaBr-InSe при возбуждении светом в активаторных полосах дают яркое и длительное послесвечение того же спектрального состава, как и при флюоресценции. На рис. 6 приведена кривая затухания люминесценции, возбужденной ртутной линией $\lambda = 254$ mμ. Она имеет обычный вид гиперболы второго порядка.

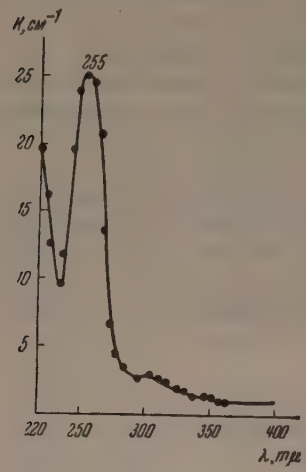


Рис. 4. Спектр поглощения NaBr-InSe-фосфо́ра

При возбуждении NaBr-InSe светом в активаторных полосах обнаруживается явно выраженная фотопроводимость. Знак носителей фототока определялся конденсаторным методом. Он оказался электронным. Фотопроводимость в NaBr-InSe значительно меньше, чем в ZnS-фосфо́рах или галоидо-серебряных солях, так как в щелочно-галоидных кристаллах смещение электронов на один—два порядка ниже, чем в сернистом цинке, и примерно на четыре порядка меньше, чем в хорошо отожженном монокристалле AgCl.

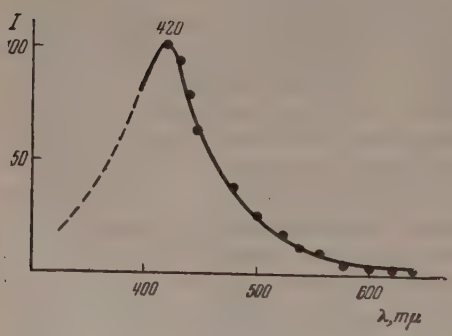


Рис. 5. Спектр люминесценции NaBr-In-фосфо́ра

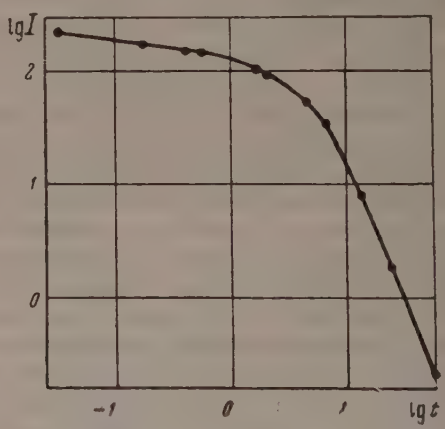


Рис. 6. Кривая затухания люминесценции в NaBr-In-фосфо́ре

Таким образом, отсутствие измеримой фотопроводимости в некоторых фосфо́рах не может выдвигаться в качестве экспериментального доказательства зейтцевской структурной модели и схемы процессов люминесценции.

Приведенные выше экспериментальные материалы позволяют заключить, что при выращивании фосфо́ров активирующие примеси, как поверхностно-активные вещества, создают полиэдрическую структуру кристаллов. Мозаичное строение щелочно-галоидных фосфо́ров является фундаментальным их свойством. Спектр дополнительного поглощения определяется активатором, расположенным на межкристаллических поверхностях. На этих контактных поверхностях возникают глубокие уровни локализации электронов. Их рекомбинация с дырками соответствует высвобождению энергии в виде излучения. Спектр люминесценции определяется раз-

ностью в энергиях локализованных дырок и электронов на контактных поверхностях. Следовательно, щелочно-галоидные фосфóры являются поверхностно-активированными кристаллами в отличие от другого класса люминофоров с дискретными центрами свечения. Для получения эффективных фосфóров необходимо создать разветвленную сеть контактных поверхностей с достаточно глубокими уровнями локализации электронов или дырок. Оптимальная дозировка активатора определяется коэффициентом его двоякого распределения в кристалле и зависит от доли введенных примесей, способных адсорбироваться на межкристаллических поверхностях и создавать запорные слои.

Авторы благодарят Е. Е. Букке и З. Л. Моргенштерн за помощь в измерениях электрических и люминесцентных свойств NaBr-InSe-фосфóра.

Всесоюзный институт
минерального сырья

Цитированная литература

1. Клемент Ф. Д., Труды Института физики и астрономии АН ЭССР, вып. 1, 13 (1955).
2. Мотт Н., Герни Р., Электронные процессы в ионных кристаллах.— 1950.
3. Seitz F., J. Chem. Phys., **6**, 454 (1938).
4. Koch E., ZS, f. Phys., **57**, 638 (1929); **59**, 378 (1930); Yuster P., Delbecq C., J. Chem. Phys., **21**, 892 (1953); Schulman J., Ginter R., Klick C., J. Opt. Soc. Am., **40**, 854 (1950); Etzel H., Schulman J., Ginter R., Claffy J., Phys. Rev., **85**, 1063 (1952); Беляев Л., Галанин М., Моргенштерн З., Чижикова З., ДАН СССР, **99**, *5*, 691 (1954).
5. Прингсгейм П., Флюоресценция и фосфоресценция, стр. 433.— ИЛ — 1951; Сванк Р. К., УФН, **58**, *3*, 519 (1956).
6. Williams F. E., J. Phys. Chem., **57**, 780 (1953).
7. Шамовский Л., Родионова Л., ДАН СССР, **92**, *5*, 939 (1953).
8. Шамовский Л., Родионова Л., Сидоренко Г., Жванко Ю., ДАН СССР, **99**, 235 (1954).
9. Шамовский Л., Родионова Л., ДАН СССР, **99**, 381 (1954).
10. Oschima R., Abe H., Nagano H., Nagusa M., J. Chem. Phys., 23, 1721 (1955).
11. Smakula A., ZS. f. Phys., **59**, 603 (1930).
12. Stasiw O., Sauer E., Gött. Nachr., **3**, 77 (1928); Runciman W., Steward E., Proc. Phys. Soc., **66**, *401*, 5 (1953).
13. Лущик Ч., Труды Института физики и астрономии АН ЭССР, *3* (1955).
14. Мортон Г., Дозиметрия ионизирующих излучений, стр. 147.—ГТТИ, 1956.
15. Прингсгейм П., Флюоресценция и фосфоресценция, стр. 415.—1951.
16. Арефьева Т. В., Позднякова А. А., Пац Р. Г., Сб. химических, физико-химических и спектральных методов определения редких и рассеянных элементов, вып. I, 98.— 1955.
17. Гурьев С. Д., Шкробот Э. П., Сб. химических, физико-химических и спектральных методов определения редких и рассеянных элементов, вып. I, 103.— 1955.
18. Жванко Ю., Моргенштерн З., Шамовский Л., Изв. АН СССР, Серия физич., **21**, *5* (1957).
19. Херд Д., Введение в химию гидридов.— 1954.
20. Шамовский Л., Оптика и спектроскопия, **1**, *3*, 407 (1956).
21. Волькенштейн Ф., Рогинский С., ЖФХ, **29**, 485 (1955).
22. Seitz F., Rev. Mod. Phys., **26**, 1 (1954).
23. Scott A., Smith W., Phys. Rev., **83**, 982 (1951).
24. Scott A., Smith W., Thompson M., J. Phys. Chem., **57**, 757 (1953).
25. Werner, Känzig, Ueta, Phys. Rev., **98**, 236 (1955).
26. Landolt-Börnstein, Phys.-Chem. Tabellen, **1** (1923).
27. Хансен М., Структура бинарных сплавов, т. I.— 1941.
28. Роллледер И., Бюлл. Польской АН, отд. III, 2, вып. 9 (1954).
29. Кац М. Л., ДАН СССР, **58**, 1637 (1947).
30. Scott A., Theisen F., J. Chem. Phys., **20**, 529 (1952).

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДУ Л. М. ШАМОВСКОГО и Ю. Н. ЖВАНКО

М. В. Фок. —Как вы относитесь к работам Вильямса*, который рассчитывал теоретически спектр KCl-Tl и нашел хорошее совпадение теории с опытом? Он считал, что поглощает именно ион, расположенный в узле решетки.

Л. М. Шамовский. — Думаю, что целесообразно расчеты Вильямса попробовать применить для схемы, когда активатор расположен на контактной поверхности, а также произвести расчеты для NaJ-Tl, RbJ-Tl и KJ-Tl. Здесь параметры решетки сильно различаются, а полосы поглощения и излучения практически совпадают.

М. Л. Кац. — Вы говорите о свойствах кристаллофосфоров в присутствии ионов активатора не только для данного частного случая, но, очевидно, для всех активаторов в щелочно-галоидных фосфорах, в частности для серебра. Не кажется ли Вам странным, что вы берете различные решетки, где разность между заполненной и верхней зоной различная, берете различные активаторы, и во всех случаях уровни активатора лежат в заполненной зоне и поэтому не проявляются?

Л. М. Шамовский.— Спектры поглощения многих фосфоров аддитивно складываются из спектра поглощения активатора и спектра поглощения основного вещества. Поэтому длинноволновые полосы всегда принадлежат активатору. Благодаря тому что активатор находится на контактной поверхности, свойственные ему полосы становятся более узкими и более резкими. Мы полагаем, что ионы активатора, расположенные в узлах решетки, в спектре поглощения в виде самостоятельных полос не проявляются. Можно предполагать, что они перекрываются полосами фундаментального поглощения основного вещества фосфора.

Вопрос. — Вы вводите металлический таллий и считаете, что он существует в виде атомов, затем вводите Tl^+ и считаете, что он существует в виде ионов, пусть не в решетке, а на поверхности. Непонятно, почему разные центры дают один и тот же спектр.

Л. М. Шамовский. — Этот вопрос специально рассматривается в работе Волькенштейна и Рогинского относительно адсорбции атомов металла на поверхности ионного кристалла. В действительности при введении активатора в виде ионов или в виде металла полосы дополнительного поглощения и спектр люминесценции фосфора остаются неизменными. Они сильно различаются лишь величиной показателя поглощения в максимуме активаторной полосы. Это различие, как мы полагаем, соответствует величинам коэффициента двоякого распределения активатора.

Ф. Д. Клемент. — Во всяком научном споре мы должны проявлять максимальную непредубежденность и должны уметь отказаться от всякой предвзятости. Если нет экспериментальных фактов и действительность заставляет нас отказаться от той или другой точки зрения, наш долг честно это сделать. Но для этого должны быть такие экспериментальные факты, которые действительно не укладываются в существующие представления. С другой стороны, новые представления должны охватывать не только новые, но и все старые факты.

Вместе с тем, эти факты все-таки, как мне кажется, подтверждают прежнюю точку зрения о том, что частицы, присутствующие в кристалле в виде твердого раствора, действительно существенным образом участвуют в процессе люминесценции.

Возьмем ту область, которой в нашей лаборатории много занималась Н. И. Иванова, в частности, проблему температурных условий возникновения люминесценции фосфора, возникновения самого фосфора в зависимости от кристаллохимических параметров системы, от диффузии активатора в решетку кристалла, от степени изоморфизма основания и активатора, смешиваемости основания и активатора, — все эти факты полностью укладываются в представление о том, что возникновение способности к люминесценции связано с возникновением твердого раствора.

Для концепции Л. М. Шамовского совершенно не обязательно, чтобы была такая связь люминесценции с температурой. С его точки зрения температурный фактор проявляется, быть может, лишь в качестве энергии активации самого процесса адсорбции. Для него не обязательна связь люминесценции с кристаллохимическими параметрами, степенью изоморфизма основания и активатора, с температурными условиями возникновения твердого раствора, которую дает нам термодинамика, исходя из соображений хотя бы соотношения ионных радиусов и т. д.

Возьмем такую большую область фактов, как рентгенографические данные об изменении постоянных решетки основания фосфора с введением активатора, с изменением его концентрации. Они указывают на то, что мы имеем дело с твердым раствором, со смешанным кристаллом.

У нас А. Ф. Малышева проделала прямые опыты с наблюдением за появлением полос поглощения в сублимированных слоях. Полоса поглощения, характерная для активатора, появляется после температурной обработки, например, при последовательной возгонке системы, что характеризует и условия возникновения твердого раствора.

---

* Относительно критики теории Вильямса см. работы: D. A. Petterson, C. C. Klik, Phys. Rev., 105, 401 (1957) и R. S. Knox, D. L. Dexter, Phys. Rev., 104, 1245 (1957).

Тут прямое расхождение экспериментальных данных с данными Л. М. Шамовского. Мы получали сублимацией системы, в которых возможность адсорбции уже имеется, но характерной полосы поглощения активатора нет, и только после соответствующего прогрева на нужном месте появляется характерная полоса активатора. Необходимость прогрева находится в закономерной связи с соотношениями кристаллохимических параметров, степенью изоморфизма, со всеми условиями, которые характеризуют возникновение твердого раствора. И мы совершенно логично связываем появление этой полосы с встройкой активатора в основание.

Шамовский говорил о влиянии аниона активатора. У нас были некоторые наблюдения, которые показывают, что поведение полосы поглощения или излучения зависит от изменения аниона активатора. Это подтверждает представление о том, что вследствие разной растворимости разные анионы активатора могут очень существенным образом влиять на интенсивность полос: с некоторыми анионами может не получиться раствор, они не смешиваются, и полоса может даже отсутствовать, интенсивность свечения будет слабая.

В последнее время была сделана целая серия наблюдений над влиянием раздробления фосфóра на наличие свечения. С точки зрения контактных поверхностей, я думаю, что раздробление фосфóра, наверное, было бы фактором, более благоприятным для возникновения светящейся системы, поскольку раздробление увеличивает количество поверхностей. В случае изоморфных систем раздробление ничего не меняет, а в случае систем, представляющих пересыщенный раствор, полученный при высокой температуре, раздробление ведет к распаду этого твердого раствора и прекращению свечения. Аналогичное явление наблюдается при отжиге пересыщенных растворов. Все эти факты укладываются в существующую концепцию.

Такое явление, как плавное смещение полос поглощения и испускания, обязанных активатору в смешанных кристаллах с плавно меняющимся соотношением компонент основания, может быть, можно объяснить и с точки зрения контактных поверхностей, но оно совершенно ясно и отчетливо укладывается в концепцию твердого раствора и плавно меняющегося окружения вокруг каждой данной частицы активатора.

По-видимому, можно было бы продолжить список фактов, которые полностью укладываются в представление о твердом растворе и, наверное, труднее объясняются с точки зрения контактных поверхностей, хотя, еще раз повторяю, нельзя отрицать возможности адсорбции активатора на контактных поверхностях, существования целого класса адсорбатфосфóров. Я лишь возражаю против того, чтобы в обычных кристаллофосфорах все дело сводить к внешним поверхностям и к адсорбции и отрицать роль в люминесценции тех ионов активатора, которые располагаются регулярно в узлах решетки или в междуузлиях.

А. А. Ш и ш л о в с к и й. — Утверждение автора, что ионы активатора, расположенные в узлах решетки, не играют роли в кристаллофосфóрах, противоречит спектральным данным для щелочно-галоидных фосфóров, где некоторые полосы люминесценции возбуждаются в полосах собственного поглощения активатора, расположенных в более длинноволновой области по сравнению с поглощением решеток. Эти полосы рассчитаны Вильямсом и наблюдаются также в водных растворах галоидных солей талия, свинца и других тяжелых металлов. Принципиально отличные условия имеют место для ионов, расположенных на микродефектах решетки основания, — они обусловливают отличие их спектров и резко выражаются в сублиматфосфóрах.

Ч. Б. Л у щ и к. — Все приведенные докладчиком факты показывают, что нет отличия между фосфóрами, активированными Tl^+, и фосфóрами, активированными In^+. Авторы просто сравнивают полосы Tl^+ и In^+, соответствующие разным электронным переходам в ионах. В коротковолновой полосе Tl^+ также должна наблюдаться фотопроводимость. В длинноволновой же полосе Jn^+ ее быть не должно. Длинноволновая полоса соответствует переходу $^1S_0$— $^3P_1$, который не приводит к ионизации центра свечения. Коротковолновая полоса соответствует переходу $^1S_0$ — $^1P_1$, для которого ионизация более вероятна. Обнаружение фотопроводимости в NaBr-InSe представляет принципиальный интерес.

Н. И. И в а н о в а. — Мне кажется, что нельзя прúдерживаться крайних точек зрения в отношении таллиевых фосфóров.

Я хочу привести несколько фактов, которые указывают на то, что не все, но некоторые полосы излучения можно считать принадлежащими активатору, сидящему на поверхности. В фосфóре KCl-Tl имеется несколько полос: полоса 305 mμ, несколько промежуточных и оранжевая полоса. Они ведут себя по-разному: полоса 305 mμ характерна для монокристаллов, она существует при малых концентрациях активатора. При бóльших концентрациях (до 16% Tl) развивается оранжевая полоса (о промежуточных полосах я не говорю). Трудно себе представить, чтобы в одном и том же ионе таллия получались все полосы, и объяснить появление оранжевой полосы только снятием запрета. При таких больших концентрациях таллия должно быть очень сильное искажение окружения, и там, по-видимому, речь идет не только о снятии запрета.

Далее, когда мы греем фосфóр, спектр меняется по мере увеличения температуры. Он меняется примерно так: при низких температурах явно выражена ультрафиолетовая полоса, хотя есть и все другие; около 300° ультрафиолетовая полоса пропадает, и резко растет интенсивность оранжевой полосы. Это особенно становится заметным, если порошок был взят крупнозернистый и потом раздроблен, причем обнажаются

внутренние слои кристалла, т. е. тот таллий, который продиффундировал в решетку.

Мы пытались выращивать монокристаллы KCl-Tl с большой концентрацией таллия, чтобы получить фосфо́р с оранжевой полосой. Нам это удавалось только в тех случаях, когда кристалл становился мутным, причем при рассмотрении под микроскопом такого кристалла видно, что оранжевым светом люминесцируют выколки.

К. К. Ребане. — В расчетах Вильямса не все достаточно строго, и точность результатов сравнительно невелика. Но необходимо себе ясно представить, что для согласования воззрений Шамовского с результатами Вильямса недостаточно уточнения расчетов последнего. Если точка зрения Шамовского была бы верна, все расчеты Вильямса и выводы из них, дающие, как известно, неплохое согласие с рядом экспериментов, были бы неправильны, ибо тогда модель для расчета, выбранная Вильямсом, была бы неправильной. Нам кажется, что модель Вильямса правильна.

Для того чтобы полосы поглощения иона Tl^+ внутри кристаллической решетки KCl наложились на основное поглощение и не проявились в спектре поглощения активированного кристалла, как считает Шамовский, необходимо, чтобы энергетические расстояния между уровнями иона в решетке увеличились по сравнению с соответствующими расстояниями в свободном ионе. Однако известно, что, как правило, расстояния между энергетическими уровнями иона в кристалле уменьшаются. Длинноволновый сдвиг полос поглощения Tl^+ по сравнению с линиями свободного иона Tl^+ получил и Вильямс. Представляется весьма маловероятным, что неточности в расчете Вильямса настолько велики, что даже знак относительного смещения термов получился неверным.

Нам кажется, что факт существования почти неизменной полосы поглощения активатора и в жидкой фазе, который привел Шамовский, совершенно однозначно решает вопрос в пользу точки зрения, согласно которой ион в узле решетки поглощает свет.

Л. М. Шамовский (заключительное слово). — Я вовсе не отрицаю возможности диффузии активатора в решетку основания. Это непосредственно следует из нашего вывода в двояком распределении активатора.

Необходимость прогрева для возникновения фосфо́ра из смеси не является доказательством того, что центры свечения обязательно должны распределяться в узлах решетки твердого раствора замещения. Прогрев необходим и для поверхностного распределения активатора. Не случайно, температура «образования фосфо́ров» соответствует условиям спекания порошков. Процессы же спекания являются результатом поверхностной миграции ионов. В отличие от них рекристаллизация непосредственно связана с диффузией в объеме. Однако процессы рекристаллизации становятся заметными лишь при значительно более высоких температурах по сравнению с температурами начала спекания.

Степень изоморфизма существенна не только для образования твердых растворов, но определяет также и свойства поверхности. Это следует из того, что активатор распределяется в фосфо́ре двояким образом. Коэффициент распределения имеет термодинамическую природу.

Данные по ренгенографии относительно соблюдения закона Вегерта не исключают возможность распределения части активатора на контактных поверхностях. Это подтверждается как работами Стасива и Зауэра, так и Ренсимена и Стюарда, хотя для систем KCl-TlCl с полной взаимной растворимостью компонентов подавляющая часть Tl^+ входит в состав твердого раствора.

Ф. Д. Клемент утверждает, что поведение полосы поглощения и излучения в фосфо́рах тесно связано с анионом из-за различной растворимости активатора, т. е. с уменьшением растворимости падает интенсивность полос поглощения и свечения. Я докладывал результаты противоположных наблюдений. При одинаковой молярной концентрации активатора в KJ-Tl- и KJ-In-фосфо́рах наиболее интенсивные полосы в спектре поглощения и излучения дают наименее растворимые соединения. Эти результаты не согласуются с концепцией о фосфо́рах, как твердых растворах замещения.

Гашение люминесценции при раздроблении фосфо́ров можно трактовать и из иных позиций. Не всякая поверхность благоприятна для люминесценции. Известно, например, что пластическая деформация кристаллофосфо́ров резко уменьшает световой выход и разрешение сцинцилляций. Поэтому кристаллофосфо́ры подвергают тщательному отжигу, чтобы удалить всякие другие структурные нарушения (помимо контактных поверхностей, создаваемых активатором), способные локализовать электроны и дырки, и исключать их из процессов рекомбинации на активаторе. Представление о том, что раздробление ведет к увеличению концентрации пустых узлов в решетке и ускорению диффузии примесей в кристалле, нам представляется мало правдоподобным.

По поводу выступления Ч. Б. Лущика следует отметить, что фотопроводимость в таллиевых фосфо́рах, как указывается в работе Сванка, опубликованной в Успехах физических наук, не наблюдается как при облучении в активаторных полосах, так и в полосах основания. Фотоэлектрическая природа возбуждения таллиевых фосфо́ров жестким излучением несомненна. Отсутствие же измеримой фотопроводимости объясняется нами существованием в фосфо́рах контактных поверхностей с глубокими уровнями локализации электронов. Они создают условия экранирования и обладают запорными свойствами. Не случайно поэтому фосфо́ры с достаточной дозировкой активатора не окрашиваются аддитивными методами даже при наложении значительного

поля. Поэтому наблюдение электронной проводимости и длительного послесвечения рекомбинационного механизама в NaBr-InSe-фосфóре нам представлялось весьма существенным.

Перераспределение интенсивности в спектре излучения фосфóров с изменением концентрации активатора мы рассматриваем как результат образования на контактных поверхностях более чем мономолекулярных слоев активатора.

По поводу выступления К. К. Ребане. Известно, что спектр поглощения кристаллофосфóра в первом приближении аддитивно складывается из абсорбционных полос для активатора и основного вещества. Для каждого из них возбуждение в длинноволновых полосах интерпретируется как результат перехода электронов из самой верхней заполненной зоны в самую нижнюю зону проводимости. Верхняя зона заполненных уровней соответствует валентным электронам галоида, а не щелочного металла и не таллия.

Коротковолновые полосы активатора, которые можно было бы отнести за счет перехода валентных электронов с заполненных уровней катионов, перекрываются длинноволновым поглощением основной решетки. Поэтому самостоятельных полос поглощения для таллия в решетке щелочно-галоидной соли наблюдать не удается. Мне кажется, что вынос уровней активатора в запретную зону энергетической схемы фосфóра не является обоснованным. Поэтому активаторные полосы в фосфóрах можно трактовать как электронные переходы из валентной зоны галоида в зону проводимости в пределах контактных поверхностей. В соответствии с предлагаемой нами зонной моделью фосфóра возникающие таким образом фотоэлектроны не могут проникать в зону проводимости основного вещества фосфóра (или его твердого раствора). Предлагаемая нами схема подтверждает приблизительную аддитивность в спектре поглощения фосфóров. Что касается аналогии со спектром поглощения водных растворов, то она представляется нам также естественной, поскольку на контактных поверхностях могут возникать группировки, подобные комплексам в растворах. Напротив, несомненное существование комплексов в водных растворах и соответствие их оптических свойств с кристаллофосфóрами трудно объяснить на основе модели об изоморфном положении активатора в кристалле.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 4 СРЕИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

М. Н. ДЬЯЧЕНКО

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ УРОВНЕЙ ЗАХВАТА В ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ С ИЗБЫТКОМ ГАЛОИДОВ

Уровни захвата электронов в окрашенных щелочно-галоидных слоях, по-видимому, обусловлены примесями и неоднородностями в строении кристаллов — F- и F'-центрами, а также другими дефектами структуры. Изменение структуры в реальных кристаллах обычно связывается с образованием в узлах решетки вакансий ионов обоих знаков, а в междуузлиях — положительно и отрицательно заряженных ионов, которые вместе с поверхностными трещинами и атомами примеси могут создать условия для появления дополнительных уровней захвата.

Как показывают наши опыты, в реальных кристаллах NaCl число уровней захвата увеличивается при проведении отжига, приближающегося к температуре плавления. В этом случае в кристалле возникают вакансии катионных и анионных узлов, а в межкристаллическом пространстве появляются положительные и отрицательные ионы и др.

При термическом введении в кристаллы избыточного галоида наблюдается также увеличение числа уровней захвата, особенно значительное, если в кристаллы NaCl вводить йод. Прогрев тех же кристаллов в парах натрия приводит к иным результатам.

Введение в качестве активаторов инородных металлов — Cu, Ni и Ag — имеет также своеобразное действие на уровни захвата. Исследованию уровней захвата в щелочно-галоидных кристаллах были посвящены работы Каца [1], Парфиановича [2] и Дьяченко [3]. Весьма существенные результаты были получены Лущиком [4, 5].

Полученный нами экспериментальный материал по исследованию уровней захвата в щелочно-галоидных кристаллах, флюорите и кварце с учетом влияния отжига, присутствия в кристаллах галоидов и металлов-активаторов нельзя полностью объяснить на основании существующих модельных представлений на природу элементарных центров [6 — 14].

В настоящей работе приводятся результаты исследования уровней захвата в окрашенных кристаллах NaCl, активированных галоидами. Распределение уровней захвата по энергиям в работе изучалось на основании кривых термического высвечивания ультрафиолетовой и видимой люминесценции в рентгенизованных кристаллах. В некоторых случаях мы прибегали к возбуждению активированных галоидами кристаллов β-частицами искусственно-радиоактивных веществ. Индикатором ультрафиолетового излучения окрашенных кристаллов служил счетчик фотонов с чувствительностью, лежащей в пределах 1800 ÷ 4000 Å [15]. Видимое излучение люминесценции измерялось фотоэлектронным умножителем ФЭУ-19. Термическое высвечивание кристаллов производилось равномерным нагреванием во всем измеряемом интервале температур со скоростью 1,75 град мин$^{-1}$. Кристаллы NaCl, в которых изучалось действие галоидов по сравнению с контрольным образцом, имели одинаковые размеры и были выколоты из одного и того же куска. Введение галоидов в кристаллы производилось в пайрексовых запаянных пробирках при температуре 650° в течение 10 час и давлении паров галоидов, приближающемся к ат-

осферному. Контрольные образцы подвергались аналогичному температурному отжигу в пробирках с воздухом.

Возбуждение кристаллов рентгеновыми лучами производилось в два приема — при комнатной температуре и при температуре жидкого воздуха, продолжительностью по 10 мин при силе анодного тока 10 mA и жесткости 50 kV.

Активированные галоидами, кристаллы NaCl окрашиваются и люминесцируют в ультрафиолетовой и видимой областях спектра более интенсивно, чем естественные кристаллы, не подвергавшиеся и подвергавшиеся высокотемпературному отжигу.

Температурное высвечивание ультрафиолетовой люминесценции возбужденных рентгеновыми лучами активированных Cl, Br и J кристаллов NaCl приведено на рис. 1. Как видно из кривых, интенсивность пиков ультрафиолетовой люминесценции, по сравнению с контрольным образцом, в интервале температур 113 ÷ 330° K в кристаллах, активированных Cl и Br, несколько возросла. При этом присутствие брома сильнее изменяет распределение уровней захвата, чем присутствие хлора. В температурном интервале 340 ÷ 550° K избыток Cl и Br не приводит к заметному изменению интенсивности отмечаемых слабых пиков. Наибольшее влияние имеет в кристалле присутствие J. В этом случае появляется значительное количество новых уровней захвата; максимумы ультрафиолетового излучения достаточно хорошо выражены во всем измеряемом интервале температур. Особенно они интенсивны в области 113 ÷ 350° K. При измерениях наблюдается хорошая воспроизводимость температуры отдельных максимумов излучения у различных образцов (кривые *4* и *5* рис. 1).

В затухании ультрафиолетовой люминесценции возбужденных рентгеновыми лучами кристаллов NaCl, активированных Cl, Br и J, наблюдается одна компонента (рис. 2). Наиболее интенсивно люминесцируют в ультрафиолетовой области кристаллы, активированные J, затем Br, Cl.

После естественного затухания люминесценции были сняты кривые термического высвечивания на тех же кристаллах. На кривой *1'*(NaCl-J) рис. 2 отмечено несколько пиков ультрафиолетового излучения. Кривая *1''* измерена на том же кристалле, что и кривая *1'*, после вторичного возбуждения кристалла рентгеновыми лучами. Уменьшение максимумов интенсивности люминесценции на этой кривой в температурном интервале 370÷ ÷ 500° K можно объяснить частичным выведением J из кристалла благодаря первичному нагреванию.

Известно, что природные кристаллы NaCl могут люминесцировать при возбуждении их светом искры между алюминиевыми электродами. Искра между кадмиевыми электродами в таких кристаллах не вызывает люминесценции. У отожженных кристаллов NaCl при температуре, близкой к плавлению, при возбуждении их лучами искры между кадмиевыми электродами возникает как видимая, так и ультрафиолетовая люминесценция. У этих кристаллов не появляется люминесценции при возбуждении их ультрафиолетовыми лучами ртутной лампы. У кристаллов NaCl, активированных J, ультрафиолетовые лучи кварцевой ртутной лампы возбуждают люминесценцию в то время, как у кристаллов NaCl, активированных Cl и Br, возбудить люминесценцию подобным образом не удалось. Это можно объяснить отсутствием в этих кристаллах уровней захвата глубиной около 5 eV. Подобного рода уровни имеются в кристаллах NaCl-J. Эти уровни можно, по-видимому, отождествить с *V*-полосой.

В видимой области естественные неотожженные кристаллы NaCl люминесцируют менее интенсивно, чем отожженные, причем число пиков излучения в видимой области в неотожженных кристаллах значительно меньше, чем в отожженных; это можно увидеть из сопоставления кривых термического высвечивания на рис. 3.

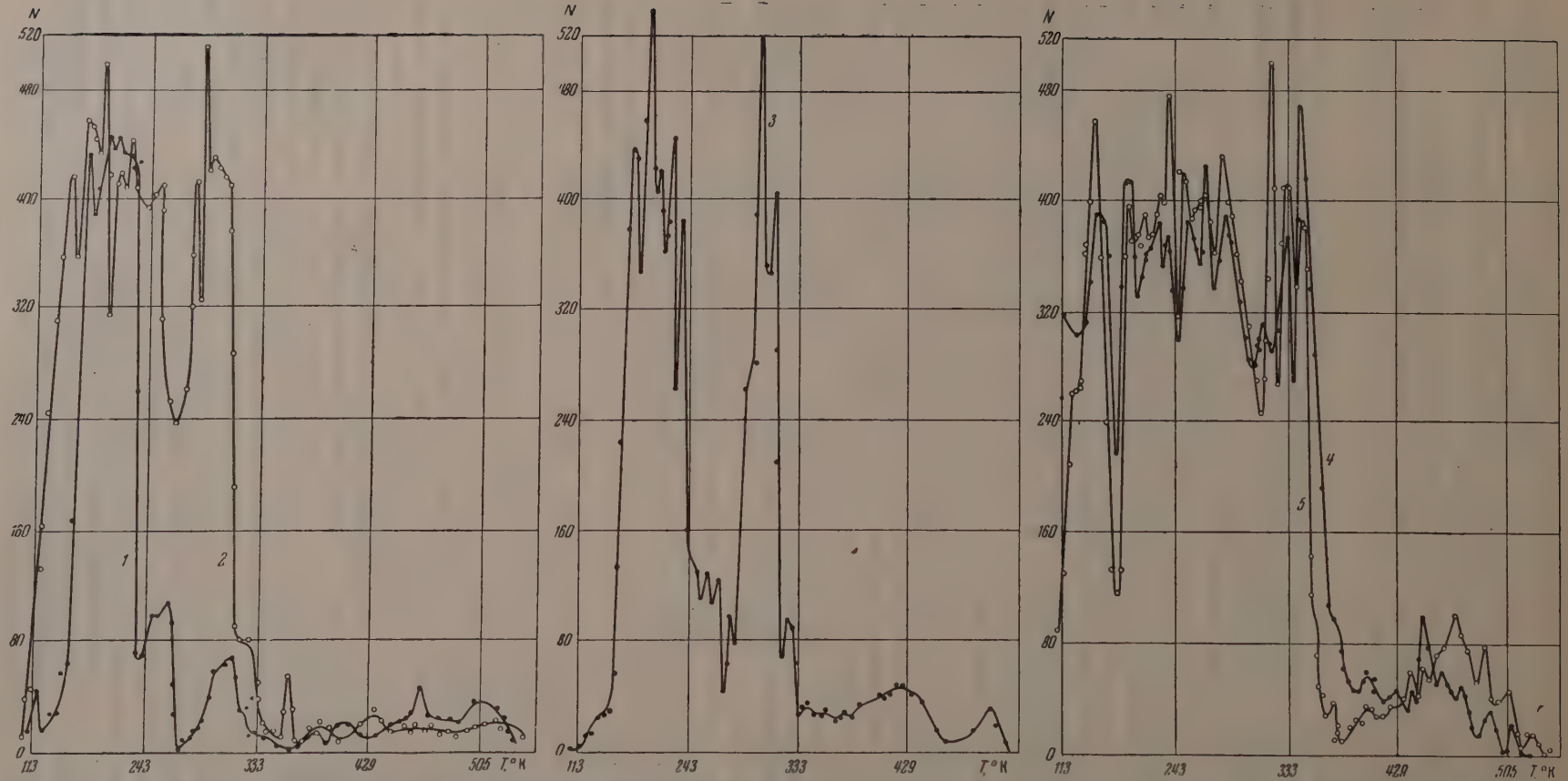


Рис. 1. Кривые температурного высвечивания ультрафиолетовой люминесценции рентгенизованных кристаллов NaCl: *1* — кристалл неактивированный (контрольный), *2* — кристалл, активированный Br, *3* — кристалл, активированный Cl, *4*, *5* — кристалл, ативированный J (различные образцы)

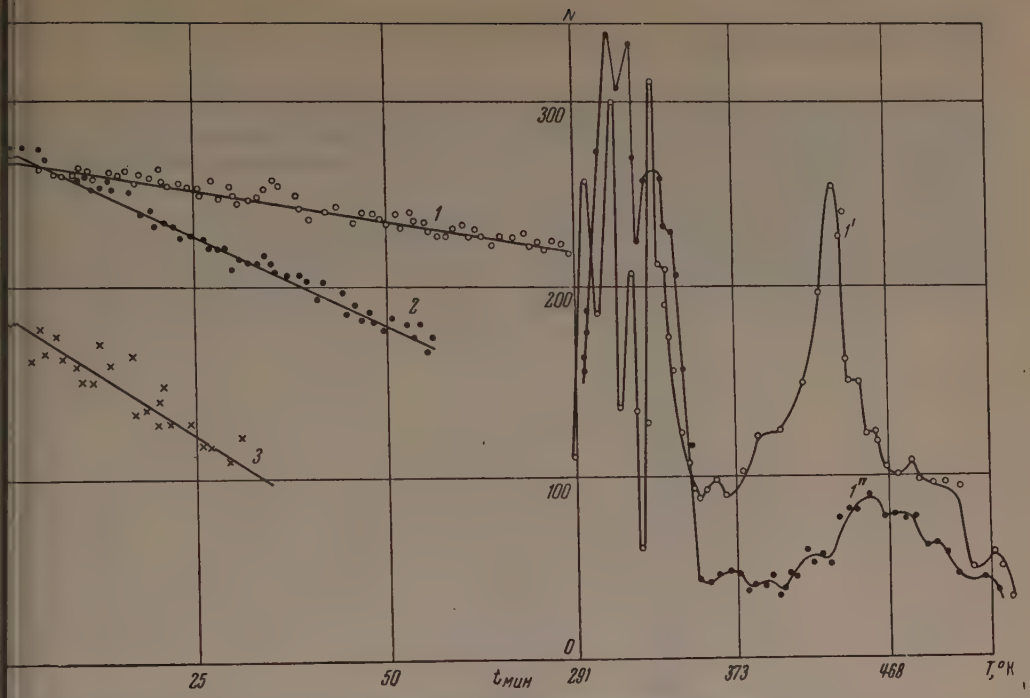


Рис. 2. Затухание (*1*, *2*, *3*) и температурное высвечивание после затухания (*1'*, *1''*) ультрафиолетовой люминесценции рентгенизованных кристаллов NaCl: *1* — активированного J, *2* — активированного Br, *3* — активированного Cl, *1''* — активированного J (измерение после повторной ионизации и затухания)

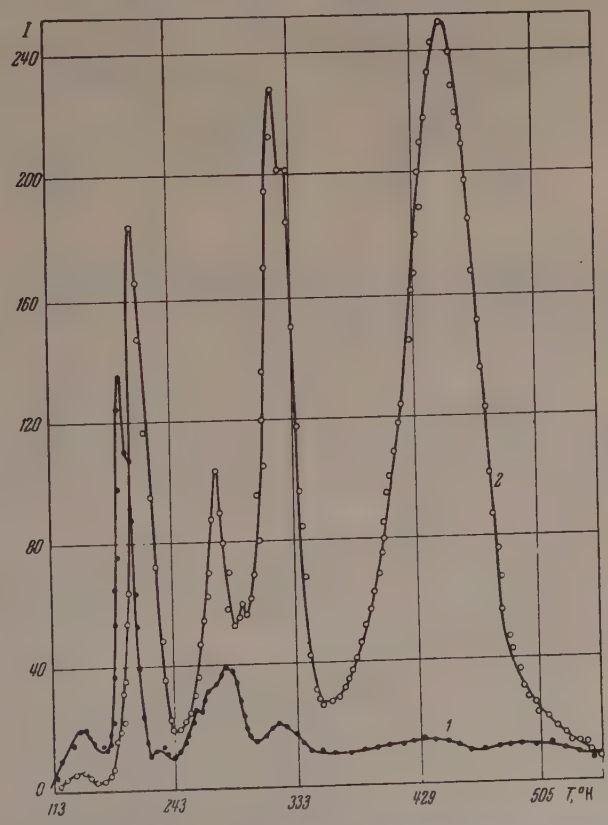


Рис. 3. Кривые температурного высвечивания видимой люминесценции NaCl: *1* — кристалл неотожженный, *2* — кристалл отожженный

Число наблюдаемых максимумов для видимого излучения при термич ческом высвечивании, как правило, значительно меньше, чем для улы трафиолетового как для отожженных, так и для кристаллов, активиро ванных галоидами.

На рис. 4 приведены кривые термического высвечивания люминесцен ции в видимой области кристаллов NaCl, активированных галоидами Cl Br и J, по измерениям, произведенным при помощи фотоэлектронного

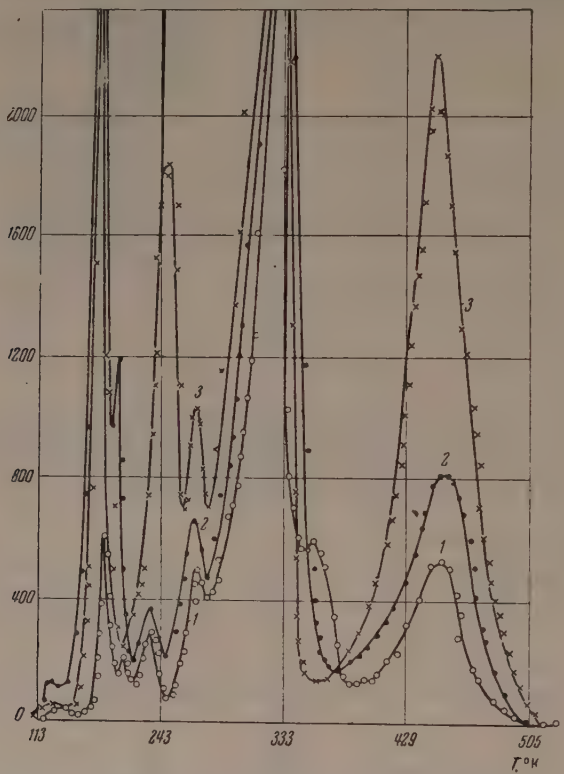


Рис. 4. Кривые температурного высвечивания в видимой области кристаллов NaCl: *1* — активированного Cl, *2* — активированного Br, *3* — активированного J

умножителя. Как видно из приведенных кривых, температуры, соответствующие максимумам люминесценции, для всех кристаллов совпадали. Для всех максимумов температурного высвечивания наблюдается возрастание интенсивности излучения, пропорциональное атомному весу введенного в кристалл галоида.

Так как размеры атомов пропорциональны $\sqrt[3]{A}$, то введение атомов большего размера приводит и к бо́льшим нарушениям кристаллической решетки, что,в свою очередь,может привести к появлению новых и к усилению имеющихся уровней захвата.

При помощи фильтров удалось установить, что видимое излучение у естественных отожженных кристаллов и кристаллов, активированных йодом, расположено в основном в сине-фиолетовой и зеленой областях спектра. В интервале температур 113÷270°K для кристалла, активированного йодом (рис. 5), отмечается несколько пиков сине-фиолетового излучения, причем интенсивность пиков не одинакова: наибольшее излучение приходится на максимум, соответствующий температуре 180°K, остальные максимумы имеют слабую интенсивность (кривая *1*). При температуре 200°K отмечен слабый максимум зеленого свечения (кривая *2*). В тем-

пературном интервале 270÷500° К отмечено два интенсивных максимума сине-фиолетового излучения, расположенных при температурах 320 и 455°К; в этом интервале также отмечаются два слабо выраженных максимума зеленого излучения, расположенных при 345 и 436°К (рис. 5).

Подобный характер кривых температурного высвечивания люминесценции в сине-зеленой области имел место и у отожженных кристаллов. Наблюдаемое сине-фиолетовое и зеленое свечение в этих кристаллах обычно приписывалось нами переходам электронов из зоны проводимости в *F*-полосу и уровни захвата несколько меньшей глубины.

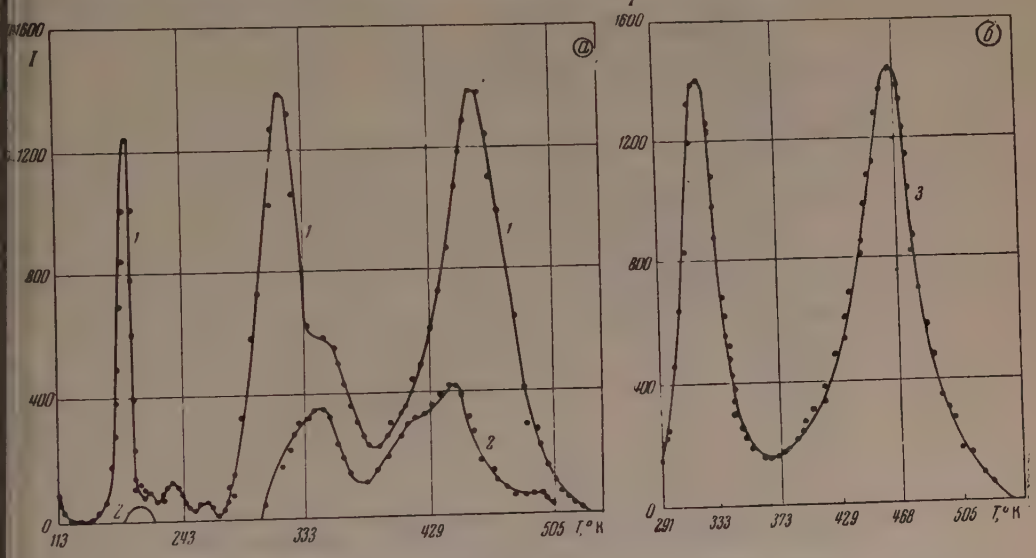


Рис. 5. Кривые температурного высвечивания кристалла NaCl (активированного J), снятые через фильтр с максимумом пропускания: *1*—$\lambda_m = 480$ mμ, *2* — $\lambda_n = 530$ mμ), *3* — $\lambda_n = 720$ mμ

Однако зеленое излучение, наблюдаемое в окрашенных кристаллах при температуре термической диссоциации *F*-центров, можно, по-видимому, объяснить повторной локализацией электронов на мелких уровнях. Наблюдаемое у некоторых кристаллов фиолетовое излучение подобными переходами объяснить нельзя. Его можно было бы объяснить переходами электронов в более глубокие уровни.

У некоторых отожженных и активированных йодом кристаллов NaCl наблюдалось красное излучение, температурные максимумы люминесценции которого совпадали с максимумами сине-фиолетового излучения, наблюдаемого в тех же кристаллах.

В кристаллах с *F*-центрами при возбуждении их светом из *F*-полосы нами наблюдались максимумы инфракрасной люминесценции в NaCl при 77 и 220° К в KBr при 98,165 и 250° К в KCl при 113, 220, 265, 305 и 370° К. Отжиг кристаллов усиливал интенсивность инфракрасного излучения и ускорял затухание. Индикатором излучения был ФЭСС-У-10 с эбонитовым колпачком 0,5 мм толщиной.

Наши опыты показали следующее.

1. В кристаллах NaCl, активированных Cu, Ni и Ag, наблюдается значительное увеличение как интенсивности ультрафиолетовой люминесценции, так и числа пиков в интервале температур 113 ÷ 400°К и сильное ослабление их в температурном интервале 400÷500°К (рис.6) по сравнению с неактивированным кристаллом. В этих кристаллах также отмечается несколько весьма интенсивных пиков видимого излучения в температурном интервале 113÷500°К (рис. 7).

2. В кристаллах NaCl, окрашенных в парах натрия, наблюдается большое количество максимумов ультрафиолетовой люминесценции в интервале температур 113÷400°К сравнительно небольшой интенсивности и полное отсутствие максимумов в интервале 400÷500°К.

3. У отожженных при 750° естественных кристаллов NaCl отмечается также большое количество максимумов люминесценции во всем

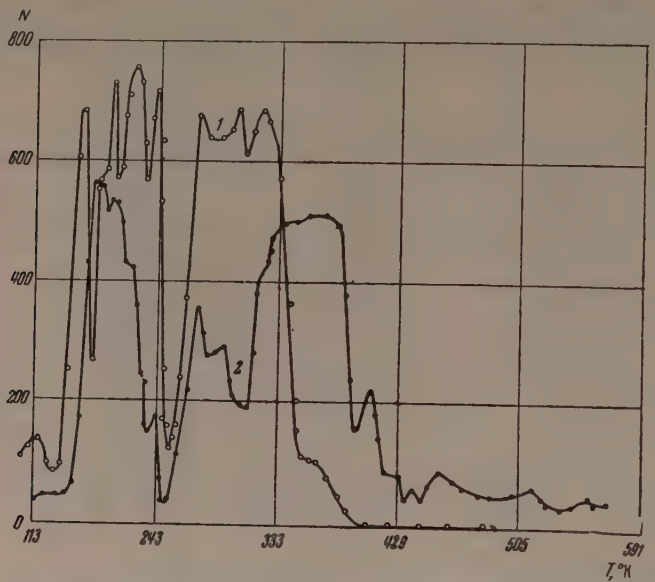


Рис. 6. Кривые температурного высвечивания ультрафиолетовой люминесценции кристаллов NaCl: *1* — активированного Cu, *2* — активированного Ag

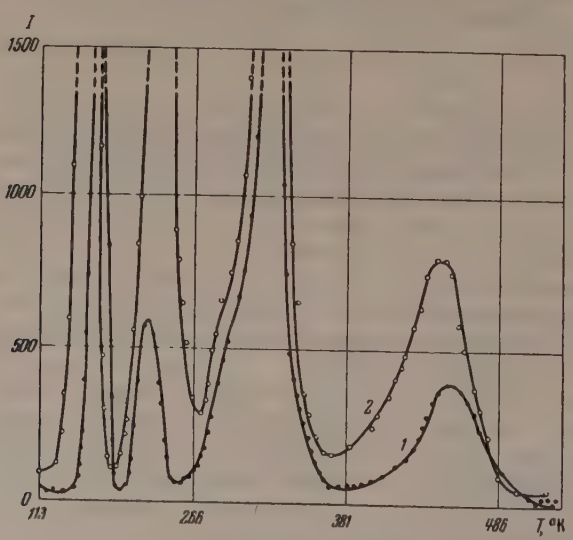


Рис. 7. Кривые температурного высвечивания видимой люминесценции кристаллов NaCl: *1* — активированного Cu, *2* — активированного Ag

измеряемом температурном интервале 113÷500° К (рис. 8), интенсивность которых заметно больше, чем у кристаллов, окрашенных в парах натрия. В видимой области обнаружено такое же число пиков люминесценции, как в кристаллофосфо́рах NaCl-Cu, NaCl-Ni и Na Cl-Ag, только несколько меньшей интенсивности.

4. У кристаллов NaCl, активированных Cl, Br и особенно J, наблюдается значительное увеличение числа пиков и их интенсивности. Для J имеет место увеличение уровней захвата во всем измеряемом интервале температур 113÷500° K.

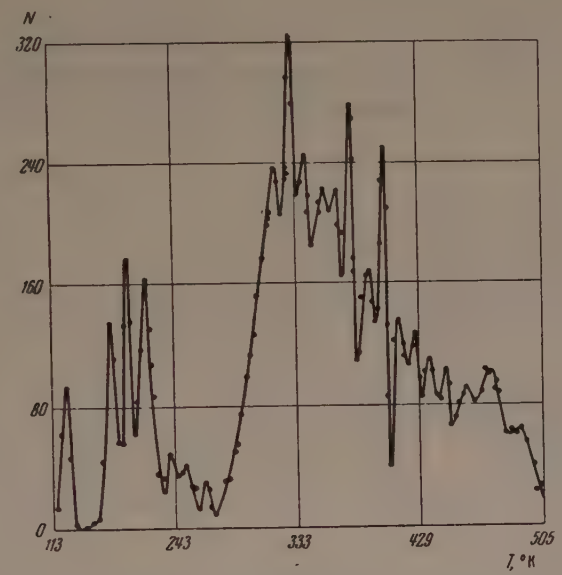


Рис. 8. Кривая температурного высвечивания ультрафиолетовой люминесценции кристалла NaCl, отожженного при 750°

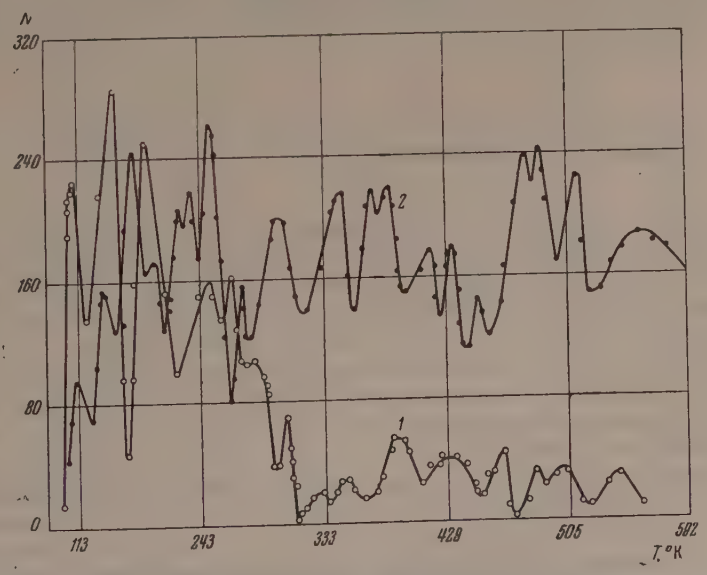


Рис. 9. Кривые температурного высвечивания кристаллов NaCl, возбужденных β-частицами: *1* — неотожженный кристалл, *2*—кристалл, отожженный при 750°

5. Возбуждение отожженных и неотожженных кристаллов NaCl β-частицами не приводит к увеличению числа пиков видимого излучения по сравнению с возбуждением рентгеновыми лучами. В ультрафиолетовой области наблюдается некоторое увеличение числа пиков (рис. 9).

6. В случае бомбардировки естественных кристаллов NaCl нейтронами отмечено появление новых уровней в интервале 113÷500°K. На рис. 10

приведено термическое высвечивание неотожженного образца NaCl, ранее подвергавшегося бомбардировке нейтронами. В наших опытах кристаллы облучались быстрыми и медленными нейтронами, в результате чего в образцах могли возникнуть инородные атомы Mg и S, а также дырки.

Полученные выше результаты исследования могут быть объяснены следующим образом.

1. При термическом высвечивании уровней локализации, расположенных между зоной проводимости и F-полосой, видимое излучение

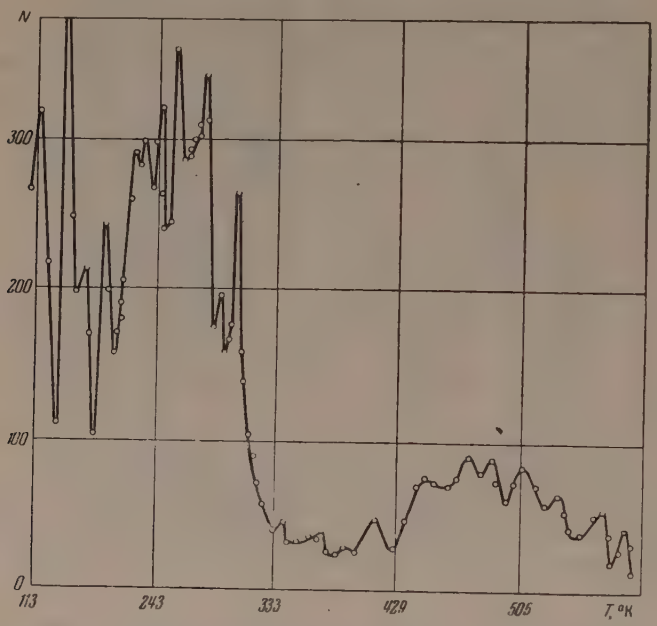


Рис. 10. Температурное высвечивание неотожженного кристалла NaCl, подвергнутого бомбардировке нейтронами

происходит за счет переходов электронов из зоны проводимости в F- и менее глубокие уровни, а ультрафиолетовое — вследствие переходов электронов из зоны проводимости в уровни большой глубины, расположенные выше основной зоны (V-уровни и пр.).

2. Отсутствие пиков ультрафиолетовой люминесценции в интервале температур 400 ÷ 500°K для кристаллов, активированных Cu, Ag и Ni, может быть объяснено уничтожением глубоких уровней при электролизе, а для окрашенных в парах натрия — частичной нейтрализацией свободных вакансий ионами Na.

3. Увеличение интенсивности пиков излучения в интервале температур 400÷500°K в случае отожженных кристаллов вызвано появлением в кристалле анионных и катионных вакансий, а также ионов в междуузлиях в результате термодиффузии при отжиге. По-видимому, теми же причинами объясняется усиление интенсивности люминесценции в этом интервале температур для кристаллов, активированных J.

4. Увеличение числа пиков ультрафиолетового излучения при возбуждении кристаллов NaCl β-частицами можно объяснить возникновением в кристалле дырок, т. е. вакансий анионов и катионов. Появлением подобного рода дырок можно объяснить возникновение пиков в интервале температур 400÷500°K для всех перечисленных выше случаев.

5. Наличие такого большого количества уровней в кристаллах NaCl, особенно в активированных и отожженных, не может быть полностью

объяснено только присутствием в них элементарных центров типа F, F', M и V. По-видимому, в подобного рода кристаллах существуют более сложные центры захвата, представляющие собой если не комбинацию простейших центров, то, во всяком случае, более сложные агрегаты, молекулярные группы, располагающиеся на поверхностных трещинах и в других дефектах структуры.

Харьковский институт медицинской радиологии
Харьковский институт инженеров железнодорожного транспорта им. С. М. Кирова

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДУ М. Н. ДЬЯЧЕНКО

А. А. Шишловский. — М. Н. Дьяченко демонстрировал измеренные счетчиками кривые температурного высвечивания кристаллов с большим числом пиков, причем он отметил, что вся полоса исчезает одновременно со всеми пиками. Возникает вопрос: насколько реальны эти пики. Имеют ли они какой-то реальный смысл или это просто результат недостаточно устойчивой работы счетчиков?

М. Н. Дьяченко. — Относительно достоверности пиков, которые здесь демонстрировались, могу сказать следующее: опыт был поставлен таким образом: кристалл равномерно нагревался, на кристалл были направлены счетчики фотонов — один с чувствительностью от 1800 до 4000 Å, другой — от 1800 до 3000 Å; одна кривая получена для более чувствительного счетчика, другая — для менее чувствительного; пики совершенно совпадают. Если вы возьмете несколько кривых и наложите друг на друга, можно сразу увидеть, насколько эти пики друг друга повторяют.

Ч. Б. Лущик. — Питание счетчиков независимое?

М. Н. Дьяченко. — Независимое; это две совершенно разные схемы. Если исследовать центры захвата, то один прибор дает острые пики, а другой — колоколообразные; один прибор ближе к квантовому процессу, а другой является макроскопическим, т. е. усредняющим результат. В этом все различие.

Ч. Б. Лущик. — Не очень правдоподобно, что эти пики соответствуют реальной действительности. Пики слишком узки, они гораздо уже, чем теоретические полосы. При наших измерениях с ФЭУ при хорошей работе установки этого не получается.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

Д. М. ЕРЕМИН

ВИДИМАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СУБСТРАКТИВНО ОКРАШЕННЫХ КРИСТАЛЛОВ КАМЕННОЙ СОЛИ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Известно, что в окрашенных щелочно-галоидных кристаллах обнаруживается люминесценция, как в ультрафиолетовой, так и в видимой части спектра. Изучению ультрафиолетовой люминесценции посвящено большое количество работ [1—4], в то время как видимому излучению — очень мало. Это, вероятно, обусловлено экспериментальными трудностями, вызванными малой интенсивностью излучения в видимой области спектра.

Нами изготовлены счетчики фотонов с очень большой фоточувствительностью в широкой спектральной области. Это позволило регистрировать через светофильтры видимое излучение щелочно-галоидных кристаллов.

Возбуждение кристаллов производилось рентгеновыми лучами при помощи установки РУП-1 при напряжении 140 kV и токе 10 mA.

Счетчики фотонов

Существующие до настоящего времени счетчики фотонов с катодами, изготовленными из толстого слоя металла, в большинстве случаев регистрируют только ультрафиолетовое излучение и в очень редких случаях и очень слабо — коротковолновую часть видимого спектра.

Считалось, что причиной чувствительности некоторых счетчиков к видимому излучению являются примеси — «загрязнения», которые приводят к появлению длинного «хвоста» характеристики фотокатода, простирающегося за красную границу чувствительности данного металла. Такое предположение является справедливым для счетчиков, слабо чувствующих коротковолновую часть видимого излучения, изготовленных по общепринятой до настоящего времени технологии при условии, если в металле, из которого изготовлены фотокатоды, имеются примеси, обеспечивающие эту чувствительность. Изготовленные нами счетчики фотонов обладают высокой чувствительностью к видимой области спектра. Наибольшая длина волны, которую чувствуют счетчики, —около 7300 Å, рабочее напряжение 600—680 V, плато—порядка 80 V. Темновой фон у различных счетчиков колеблется от 1 импульса в 2 мин до 2 импульсов в минуту. В работе счетчики устойчивы. Вольтовая и спектральная характеристики, а также чувствительность счетчиков с течением времени не меняются (ряд счетчиков находился в работе с апреля 1953 г. по июнь 1956 г.).

Для определения примесей в алюминии, из которого изготовлены фотокатоды наших счетчиков, нами был произведен спектральный анализ. Примесей, работа выхода которых обеспечила бы чувствительность счетчиков к видимому свету, не обнаружено. Следовательно, чувствительность наших счетчиков к видимому свету не может быть обусловлена наличием таких примесей. Причиной чувствительности наших счетчиков к видимому свету является механическая полировка поверхности катода без последующего прогрева в вакууме.

Известно [5], что механическая полировка приводит к образованию поверхностного слоя, структура и свойства которого отличаются от струк-

туры и свойств массивного металла. Прогрев при температуре выше температуры кристаллизации приводит к ее восстановлению (процесс рекристаллизации).

Счетчики с катодами из Al, чувствительные ко всему видимому спектру, после прогрева их в вакууме при температуре выше температуры кристаллизации (350 —400°) в течение 3 час полностью потеряли чувствительность к видимому излучению. Спектральная чувствительность таких счетчиков стала близкой к чувствительности счетчиков, изготовляющихся до настоящего времени.

Температурная зависимость интенсивности видимого излучения

Исследованию центров захвата в щелочно-галоидных кристаллах методом термического высвечивания посвящено большое число работ. Однако вопрос о природе центров свечения в этих кристаллах до сих пор считается невыясненным [6].

Известно, что при облучении кристаллов NaCl рентгеновыми лучами, наряду с ультрафиолетовым излучением, наблюдается очень слабое синевато-фиолетовое свечение. Ввиду того что в щелочно-галоидных кристаллах имеется ряд уровней различной глубины, при изменении температуры возбужденного кристалла должны совершаться различные переходы электронов. Наличие различных переходов электронов должно вызвать изменение спектрального состава люминесценции. Действительно, при исследовании видимой люминесценции в естественных кристаллах NaCl, возбужденных рентгеновыми лучами при комнатной температуре с последующей рентгенизацией при температуре жидкого кислорода, нами было установлено, что максимумы интенсивности свечения при температурном высвечивании кристалла изменяют спектральный состав. Так, при температуре —150° максимум излучения приходится на $\lambda \approx 5900$ Å (кривая *1*, рис. 1), при—63° максимум смещается к $\lambda \approx 4500$ Å (кривая *2*), а при +60°—к $\lambda \approx 4200$ Å (кривая *3*). По мере повышения температуры кристалла, как видно из рисунка, максимум интенсивности свечения смещается в сторону коротких длин волн.

Для получения дополнительных данных о видимой люминесценции щелочно-галоидных кристаллов нами были проведены опыты с естественными кристаллами NaCl, возбужденными при различных температурах (температуре жидкого кислорода, комнатной температуре, температуре разрушения *F*-центров и выше). Кривые температурного высвечивания снимались в температурном интервале $-170 \div +220°$.

На рис. 2 кривая *1* снята при температурном высвечивании возбужденного при низкой температуре кристалла NaCl через фильтр, пропускающий полосу синего излучения ($\lambda \approx 4500$Å). Кривая имеет несколько пиков с неодинаковыми максимумами интенсивности свечения. Наибольшие максимумы находятся при температуре — 60 и —22°. При температуре +24 и +60° обнаруживаются довольно заметные максимумы свечения, положение которых указывает на наличие электронов в *F*-полосе. Кривая *2* рис. 2 снята при тех же условиях с фильтром, пропускающим полосу фиолетового излучения ($\lambda \approx 4200$Å). На этой кривой видно также несколько максимумов. Положение их то же, что и в случае синего излучения. Следует обратить внимание на тот факт, что если кристалл перед облучением в жидком кислороде облучить при комнатной температуре, то максимум интенсивности свечения при температуре —60° приходится на синее излучение (рис. 1, кривые *2* и *3*). В случае же облучения кристалла только при температуре жидкого кислорода максимум интенсивности свечения при данной температуре приходится на фиолетовое излучение (рис. 2, кривые *1* и *2*).

Это можно объяснить тем, что при облучении кристалла только при низкой температуре электроны в *F*-полосе не закрепляются. Таким об-

разом, F-уровни остаются свободными (кристалл не окрашивается даже при длительных облучениях).

Утверждение некоторых авторов, что кристаллы NaCl, облученные при температуре жидкого кислорода, окрашиваются в лимонно-желтый цвет, в проведенных нами опытах не подтверждается. При нагревании кристалла происходит переход электронов с мелких энергетических уров-

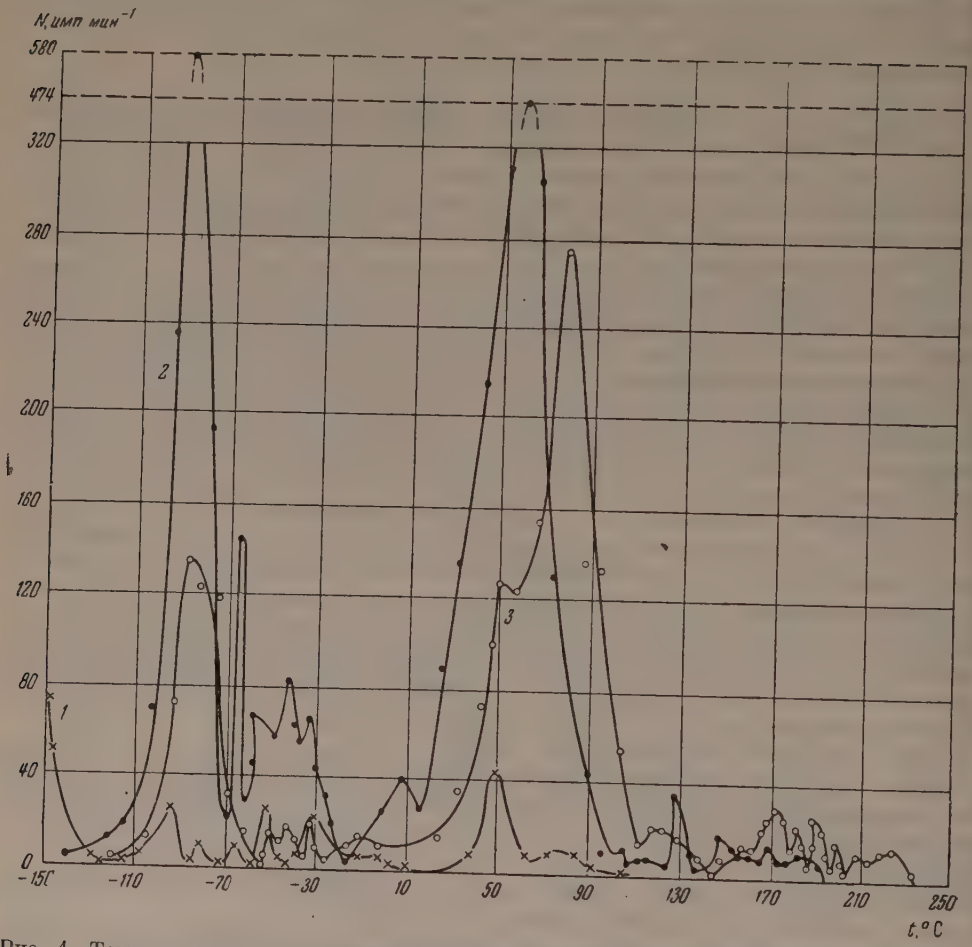


Рис. 1. Температурное высвечивание кристалла NaCl, возбужденного при комнатной температуре и затем при температуре жидкого кислорода через фильтр с максимумом пропускания: *1* — ~ 5900 Å, *2* — ~ 4500 Å, *3* — ~ 4200 Å

ней через зону проводимости как в основную зону, а также частично и на F-уровни, где они локализуются. Под действием тепла, достаточного для разрушения F-центров, происходит их распад. Высвободившиеся электроны, попав в зону проводимости, частично возвращаются повторно в F-полосу, частично в более глубокие уровни с излучением в видимой части спектра. Если это так, то возникает вопрос: будет ли наблюдаться видимое свечение, если исключить возможность локализации электронов в F-полосе? Для этого нами были проделаны опыты с кристаллами, имеющими максимальную окраску. Такими кристаллами были кристаллы, естественно окрашенные в темно-синий цвет, и кристаллы, окрашенные нами в парах натрия. В температурном отношении окраска таких кристаллов более устойчива, чем окраска, образованная в результате рентгенизации.

Полное обесцвечивание естественно окрашенных кристаллов происходит при температуре 380—400°, а кристаллов, окрашенных в парах

атрия, — при еще более высоких температурах (порядка 600—650°). ак естественно окрашенные, так и окрашенные в парах натрия, кристал-ы, возбуждаемые рентгеновыми лучами при комнатной температуре, луоресцируют едва заметным видимым светом. После прекращения воз-уждения видимой фосфоресценции не наблюдается. При облучении кри-

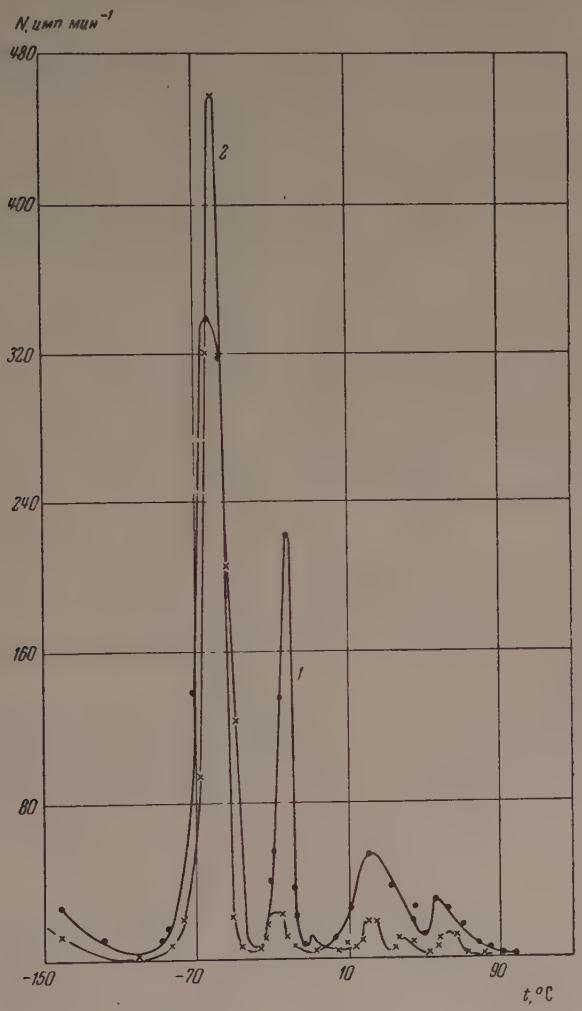


Рис. 2. Температурное высвечивание кристалла NaCl, возбужденного при температуре жидкого кислорода через фильтр с максимумом пропускания: *1* — ~4500 Å, *2* — ~ 4200 Å

сталлов при температуре жидкого кислорода также наблюдается очень слабая видимая флуоресценция. После прекращения возбуждения при последующем нагревании до комнатной температуры кристаллы дают едва заметные кратковременные видимые вспышки фосфоресценции (длинноволновое излучение видимого спектра). При дальнейшем повышении температуры кристаллов до 220° вспышек видимой фосфоресценции не наблюдается. Слабая и кратковременная длинноволновая видимая фосфоресценция естественно окрашенных и окрашенных в парах натрия кристаллов обусловливается, по-видимому, во-первых, отсутствием переходов электронов в более глубокие уровни и, во-вторых, уменьшением в таких кристаллах центров захвата. Образовавшиеся центры захвата являются

менее устойчивыми по отношению к оптическому высвечиванию. Так, если облучить при температуре жидкого кислорода два кристалла, один из которых окрашен в парах натрия, и после возбуждения подсветить видимым светом от электрической лампочки в течение 1 мин, то при нагревании окрашенный кристалл не дает видимого излучения, тогда как неокрашенный кристалл дает яркие видимые вспышки фосфоресценции.

Проведение подобных опытов с кристаллами NaCl, окраска которых образована при возбуждении рентгеновыми лучами, затрудняется высвечивающим действием этих же лучей. Рядом работ [7—11] было показано, что возбуждающий свет по мере возбуждения фосфо́ра действует также и высвечивающим образом. Для щелочно-галоидных кристаллов высвечивающее действие возбуждающего света до сих пор экспериментально не было обнаружено [6]. Для выяснения наличия высвечивающего действия в щелочно-галоидных кристаллах и влияния его на видимую люминесценцию нами были проведены опыты с естественными кристаллами NaCl. Выколотые из одного куска, два строго одинаковых кристалла одновременно облучались рентгеновыми лучами при комнатной температуре в темноте, затем один из них охлаждался до температуры жидкого кислорода и дополнительно облучался рентгеновыми лучами в течение 5—10 мин. Другой кристалл, сохранившийся в темноте, не подвергался повторному облучению. После того как дополнительно облученный кристалл принял комнатную температуру, можно было заметить разницу в окраске данных кристаллов. Кристалл, дополнительно облученный в жидком кислороде, слабее окрашен, чем кристалл, облученный только при комнатной температуре.

Если такие кристаллы подвергнуть температурному обесцвечиванию, то оказывается, что кристалл, дополнительно облученный в жидком кислороде, обесцвечивается полностью при температуре 150°, кристалл же, облученный только при комнатной температуре, обесцвечивается при температуре 220°.

Данные опыты подтверждают высказанные предположения о существовании двух или более видов центров окраски (малостабильные и более устойчивые) [12—13]. Как показывает опыт, более устойчивые центры окраски (F-центры) в кристалле NaCl при температуре жидкого кислорода высвечиваются рентгеновыми лучами. Оставшаяся окраска кристалла, как бы длительно ни облучался кристалл, не уменьшается и не увеличивается. Наступает, по-видимому, динамическое равновесие между образующимися центрами окраски и разрушаемыми в данный момент времени тем же возбуждающим светом. Некоторые авторы [14—15] считают, что для образования окраски при рентгенизации кристалла NaCl необходимо тепловое действие, стабилизирующее F-центры. Отсутствие процесса окрашивания при низких температурах объясняют отсутствием теплового действия.

На рис. 3 приведены кривые температурного высвечивания, снятые через фильтры, пропускающие полосу $\lambda \approx 4500$ Å (кривая *1*) и полосу $\lambda \approx 4200$Å (кривая *2*). Кристаллы в этом случае облучались рентгеновыми лучами при комнатной температуре в течение 10 мин. Как видно из рисунка, кривые состоят из двух групп максимумов, обусловленных распадом центров окраски; малостабильных — с максимумами при температурах 25 и 60° и более устойчивых — с максимумами при 120, 150, 180 и 210°. Более интенсивным излучением при распаде этих центров, как было нами обнаружено, является фиолетовое.

Из ряда опытов установлено, что если кристалл облучить при комнатной температуре с последующей рентгенизацией при температуре жидкого кислорода, то на кривой температурного высвечивания при температуре распада малостабильных центров максимум интенсивности свечения больше, чем в случае облучения кристалла при тех же условиях только при комнатной температуре.

На рис. 4 кривая *1* показывает максимум интенсивности свечения в случае, когда кристалл облучался при комнатной температуре в течение мин; кривая *2* — когда кристалл облучался 3 мин при комнатной температуре и затем 3 мин при температуре жидкого кислорода, кривая *3* — когда кристалл облучался только при низкой температуре также в течение 3 мин. Все три кривые сняты через фиолетовый фильтр. Условия, при которых происходили опыты, были постоянными. Казалось бы, что сумма

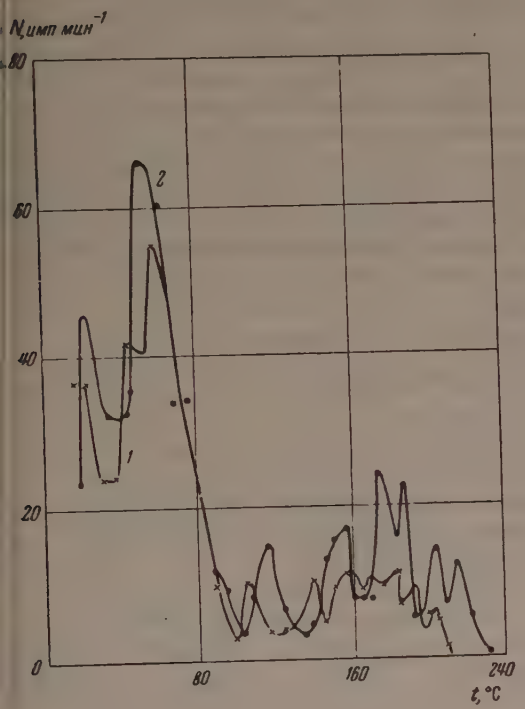


Рис. 3

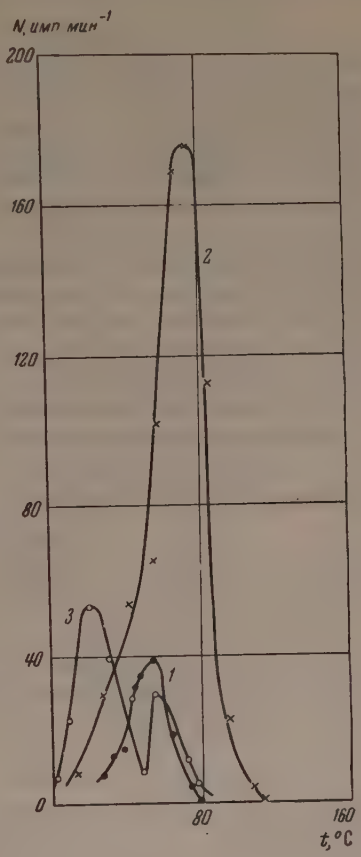


Рис. 4

Рис. 3. Температурное высвечивание кристалла NaCl, возбужденного при комнатной температуре через фильтр с максимумом пропускания: *1* —~ 4500 Å, *2* — ~ 4200 Å

Рис. 4. Температурное высвечивание кристалла NaCl, возбужденного в течение: *1* — 3 мин при комнатной температуре, *2*—3 мин при комнатной и затем 3 мин при температуре жидкого килорода, *3* — 3 мин при температуре жидкого кислорода

площадей, соответствующих запасенной световой энергии, ограниченных кривыми *1* и *3*, должна быть равной площади, ограниченной кривой *2*. Как видно из рисунка, площадь, ограниченная кривой *2*, в несколько раз больше суммы площадей под кривыми *1* и *3*. По-видимому, при повторной рентгенизации кристалла при низкой температуре после рентгенизации при комнатной, благодаря высвечивающему действию рентгеновых лучей, происходит перераспределение электронов: они с более глубоких уровней (*F*-центры) переходят на более мелкие (малостабильные центры окраски) и при термовысвечивании дают бóльшую световую сумму, чем в случае возбуждения только при комнатной или только при низкой температуре.

Подтверждением высказанных нами соображений по поводу кинетики видимого свечения неактивированных кристаллов могут служить опыты, при которых возбуждение кристаллов производилось при температуре распада *F*-центров и выше. Если облучать рентгеновыми лучами щелоч-

но-галоидные кристаллы (NaCl, KCl) при температуре разрушени F-центров, то наблюдается интенсивное свечение, но окрашивания кристал лов не происходит. При дальнейшем повышении температуры кристалл видимое свечение слабеет и при температуре +250° полностью исчезае

Выводы

1. В итоге исследования видимой люминесценции кристаллов NaC возбужденных рентгеновыми лучами, установлено, что максимумы ин тенсивности свечения изменяют спектральный состав с изменением тем пературы кристалла. По мере повышения температуры кристалла ма симум интенсивности свечения смещается в сторону коротких длин волн Кроме того, обнаружено, что спектральный состав низкотемпературны максимумов интенсивности видимого излучения изменяется в зависимост от способа возбуждения. Так, в случае возбуждения кристалла при ком натной температуре с последующей рентгенизацией при температуре жид кого кислорода максимум интенсивности свечения при $t = -60°$ прихо дится на синее излучение; в случае же возбуждения кристалла тольк при температуре жидкого кислорода максимум интенсивности свечения при $t = -60°$ приходится на фиолетовое излучение.

2. Для щелочно-галоидных кристаллов экспериментально установле но наличие высвечивающего действия возбуждающих рентгеновых лучей.

Кафедра физики Харьковского института
инженеров железнодородного транспорта им. С. М. Кирова

Цитированная литература

1. Кудрявцева В., ЖЭТФ, 4, 709 (1934).
2. Дьяченко М., ЖЭТФ, 8, 105 (1938); 9, 307 (1939).
3. Кац М., ЖЭТФ, 8, 100 (1938); ДАН СССР, 30, 78 (1941).
4. Подашевский М. и Полонский А., ДАН СССР, 21, 15 (1938).
5. Пинскер З., Диффракция электронов. Изв. АН СССР, М.— Л., 1949.
6. Лущик Ч., Труды Института физики и астрономии АН ЭССР (1955).
7. Моргенштерн З., ДАН СССР, 58, 783 (1947).
8. Трапезникова З., ДАН СССР, 58, 791 (1947).
9. Антонов-Романовский В., Левшин В., Моргенштерн З., Трапезникова З., Изв. АН СССР, Серия физич., 13, 75 (1949).
10. Антонов-Романовский В., Изв. АН СССР, Серия физич., 13, 91 (1949); Изв. АН СССР, Серия физич., 15, 637 (1951).
11. Антонов-Романовский В., Винокуров А., ЖЭТФ, 29, 830 (1955).
12. Бриллиантов Н. и Моргенштерн З., ЖЭТФ, 8, 40 (1938).
13. Кац М., Изв. АН СССР, Серия физич., 13, 149 (1949).
14. Тартаковский П., Внутренний фотоэффект в диэлектриках. — ГТТИ, М.— Л., 1940.
15. Парфианович И., ЖЭТФ, 19, 605 (1949); Изв. АН СССР, Серия физич., 15, 669 (1951).

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДУ Д. М. ЕРЕМИНА

А. А. Шаталов. — Д. М. Еремин говорил об устойчивых и неустойчивых центрах. Действительно, центры, которые получаются методом рентгеновского окрашивания, являются неустойчивыми (там происходит отрыв электрона от основного состояния, возникает дырка, которая потом быстро рекомбинирует с электроном); после освещения и легкого нагревания такие центры исчезают, но все остальные центры окрашивания совершенно однотипны и никакого деления по степени устойчивости не требуется. Другого деления, кроме деления на субстрактивно и аддитивно окрашенные кристаллы, не существует. Естественно, что с температурой центры исчезают, это зависит от концентрации, природы кристалла, температуры и т. д.

Б. З. Семенов. — Мы аддитивно окрашивали NaCl, правда, с Ni. Была получена интенсивная синяя окраска — выпадение коллоидов Na — и очень небольшой пик F-центров (при измерении спектра поглощения на СФ-4). Коллоидные «синие» частицы маскируют обычную окраску, обусловленную F-центрами.

И. А. Парфианович. — По поводу устойчивых и неустойчивых F-центров. Когда речь идет об устойчивых центрах, понимаются именно кристаллы, аддитивно окрашенные, хотя, как показывают опыты Еремина, и эти F-центры тоже не всегда являются устойчивыми. Если же речь идет о кристаллах, субстрактивно окрашенных, когда в образовании центров большую роль играют дырки, процесс здесь действительно сложнее, чем при аддитивном окрашивании, и центры являются менее устойчивыми.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

А. А. ШАТАЛОВ

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ В НАГРЕТЫХ ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ

(Краткое содержание доклада)

Измерена временна́я зависимость оптической плотности F-центров в процессе их обратимого фотохимического разрушения и термического восстановления в кристаллах KCl при температурах 270—300°. Одновременно измерялись также сопряженные кривые, относящиеся к возникновению X-полосы под воздействием света и ее термическому разрушению в темноте. Выяснен характер влияния исходной концентрации F-центров, номера повторных световых воздействий, температуры и интенсивности белого и монохроматического света на скорость фотохимического процесса. Путем решения простых кинетических уравнений найдены временные зависимости концентраций F- и X-центров, хорошо совпадающие с экспериментальными кривыми. Из экспоненциального характера изменений концентрации можно сделать вывод о мономолекулярности исследуемой фотохимической реакции.

Измерены временные изотермы оптической плотности F-центров в KCl также для их необратимых фотохимических превращений. Температурная зависимость скорости фотохимического процесса показывает, что разрушение F-центров для интервала температур 20÷250° связано с необходимой ионной перегруппировкой.

В кристаллах NaCl при температурах 200—400° термическая устойчивость F-центров возможна только при очень малых исходных концентрациях последних. Уже при относительно малом их содержании происходит быстрая термическая коагуляция коллоидов, начинающаяся с образования X-центров. Воздействие монохроматическим светом из области их максимума абсорбции приводит к обратному по сравнению с KCl процессу. X-центры распадаются, превращаясь в F-центры. Скорость этого процесса тем больше, чем ближе длина волны воздействующего пучка к максимуму X-полосы. На фоне красной окраски X-центров могут быть получены ярко-желтые области F-центров любой формы, соответствующей геометрической форме светового зонда. Нами измерены изменения спектров абсорбции, а также временные зависимости оптической плотности X-полосы, позволяющие судить о величине и изменении скорости процесса в различных условиях. Синяя коллоидальная окраска может быть также превращена в исходную атомарную, но процесс этот, при тех же интенсивностях света, идет во много раз медленнее.

Спектральное положение X-полос в различных щелочно-галоидных кристаллах удовлетворяет известному соотношению $\nu_{max} d^2 = \text{const}$. Это доказывает однотипность строения X-центров и то, что они являются образованиями, связанными со свойствами основной кристаллической решетки.

Благодаря устойчивости X-центров под воздействием поглощаемого ими света, гораздо более целесообразно использовать кристаллические пластинки, окрашенные ими, в качестве узкополосных светофильтров для видимой и инфракрасной областей, чем пластинки, окрашенные F-центрами, как это предлагают американские авторы Фридман и Кловер [1].

8*

Изложенные в настоящем сообщении результаты дополняют приведенные ранее доводы [2, 3] в пользу истолкования X-центров как наиболее мелких агрегатов F-центров.

Киевский гос. университет им. Т. Г. Шевченко
Институт кристаллографии АН СССР

Цитированная литература

1. Friedman H., Clover C. P., J. of. the Optical Soc. America, 39, *9* (1949).
2. Шаталов А. А., ДАН СССР, 92, 549 (1953).
3. Шаталов А. А., Труды физического факультура КГУ, 7, 47 (1955).

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДУ А. А. ШАТАЛОВА

И. А. Парфианович. — Измерялся ли квантовый выход превращения?
А. А. Шаталов. — Измерялся. Он очень мал — порядка 1—2%. Малый квантовый выход объясняется тем, что здесь далеко не каждое поглощение фотона заканчивается фотохимическим разрушением центра окраски. Только часть возбужденных электронов довозбуждается термически в зону проводимости. Из них только часть закрепляется именно на F-центрах, образовывая F'-центры. И только часть последних, не успев термически распасться, стабилизуется путем слипания с галоидной вакансией, образуя F_2-центры.

О. А. ШМИТ

ВЛИЯНИЕ ПОЛЯРИЗОВАННОГО СВЕТА НА ЦЕНТРЫ ОКРАСКИ В ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ

(Краткое содержание доклада)

Данная работа посвящена дальнейшему изучению центров окраски (центров захвата) в щелочно-галоидных кристаллах. Метод заключается в следующем: при помощи линейно поляризованного света вызываются в окрашенном щелочно-галоидном кристалле фотохимические реакции; продукты реакции изучаются (на поглощение света) также линейно поляризованным светом. Если продукты реакции представляют собой анизотропные образования, то в поглощении света наблюдается дихроизм. Измеряя величину дихроизма, а также его угловые зависимости, можно судить о структуре центров окраски. Наблюдаемый на опыте дихроизм у M-полосы поглощения в кристалле KCl подтверждает выдвинутую Зейтцем модель M-центра. Дихроизм наблюдается также у F-полосы поглощения. Это явление связывается с поляризующим воздействием M-центров на F-центры. Оказывается, что измерение поглощения линейно поляризованным светом позволяет исследовать повторные захваты на уровнях, с которых в процессе воздействия света был оторван электрон.

Латвийский гос. университет

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДУ О. А. ШМИТА

И. А. Парфианович. — Какую роль играют F'-центры?
О. А. Шмит. — В KCl эти центры не существуют при комнатной температуре, они появляются при низкой температуре, начиная с —140°. В NaCl F- и F'-полосы сильно перекрываются и эффект смазывается.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

И. А. ПАРФИАНОВИЧ

ОБ ЭНЕРГИИ ТЕПЛОВОЙ ИОНИЗАЦИИ ЦЕНТРОВ ЗАХВАТА В ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ ФОСФОРАХ

(Краткое содержание доклада)

Одной из важнейших тепловых характеристик электронных центров захвата в полупроводниках и кристаллофосфорах является энергия тепловой ионизации. В экспериментальных исследованиях при определении этой величины исходят из соотношения:

$$p = p_0 e^{-\varepsilon/kT},$$

где p — вероятность тепловой ионизации электронного центра за единицу времени, p_0 — частотный фактор, ε — энергия тепловой ионизации, k — постоянная Больцмана и T — температура.

Для кристаллофосфоров ε определяется по данным, получаемым при исследовании температурной зависимости люминесценции. В частности, для решения этой задачи широко используется метод термического высвечивания. Узость температурного интервала, в пределах которого представляется возможным исследовать изменение скорости ионизации центров, и, особенно, игнорирование в отдельных случаях необходимости строгого теоретического обоснования расчетов, применяемых при определении тепловых характеристик, приводят к весьма значительному разбросу значений измеряемой величины. Это особенно наглядно видно на примере ZnS-Cu, изучению которого посвящено значительное число работ.

Принципиальное значение приобретает вопрос о тепловых характеристиках F-центра в щелочно-галоидных кристаллах. До последнего времени оставалось неясным, насколько соответствуют результаты теоретических вычислений экспериментальным данным. Теоретики сравнивали свои результаты с данными эксперимента Смакулы, полученными при исследовании температурной зависимости электронной проводимости щелочно-галоидных кристаллов. Сама трактовка результатов опытов Смакулы считалась спорной. Тщательное исследование температурного высвечивания NaCl-Ni-фосфоров, а также кристаллов NaCl, возбужденных рентгеновыми лучами, показало, что параметры наиболее высокотемпературного пика, соответствующего F-полосе, зависят и от температурной обработки кристалла, и от концентрации активатора. Отличаются в этом отношении также друг от друга естественный и искусственный кристаллы.

Детальное и всестороннее исследование кинетики процесса показало, что в фосфоре NaCl-Ni, активированном при 700°, можно полностью пренебречь повторными захватами электронов при термовысвечивании. Этот вывод непосредственно подтвержден данными, полученными при сопоставлении экспериментальной кривой термовысвечивания с теоретической, рассчитанной для процесса первого порядка. Было найдено, что в этом фосфоре для центров, соответствующих последнему пику, $\varepsilon = 1{,}40$ eV и $p_0 = 6{,}3 \cdot 10^{12}$ сек$^{-1}$.

Аналогичные исследования люминесценции естественных кристаллов NaCl привели к следующим результатам для F-центров: $\varepsilon = 1{,}72$ eV и

$p_0 = 6{,}3 \cdot 10^{14}$ сек$^{-1}$. Эти результаты, по-видимому, и должны рассматриваться как наиболее близкие к истинным характеристикам F-центров в NaCl.

В заключение приводится анализ теоретических результатов, полученных различными авторами, и сопоставление их между собой и с найденным нами экспериментальным значением ε. Отмечается устранение существовавшего ранее принципиального расхождения между теоретическими и экспериментальными данными.

Иркутский гос. университет
им. А. А. Жданова

А. М. БОНЧ-БРУЕВИЧ, Г. А. ТИЩЕНКО и П. П. ФЕОФИЛОВ

ДЛИТЕЛЬНОСТЬ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ЦЕНТРОВ ОКРАШИВАНИЯ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ *

Применение нового флуорометра ГОИ, обладающего высокой разрешающей способностью и относительно большой чувствительностью к свету, позволило провести исследование длительности люминесценции τ сложных центров окрашивания в ионных кристаллах LiF, NaF и CaF_2. Исследуемые кристаллы окрашивались как фотохимически, посредством воздействия жестких излучений, так и аддитивно (CaF_2).

Во всех случаях длительность люминесценции при комнатной температуре оказалась имеющей величину порядка 10^{-8}—10^{-9} сек и не зависящей от способа окрашивания, интенсивности и длины волны возбуждающего света.

В рентгенизованных кристаллах LiF наблюдаются два типа центров окрашивания, отличающихся по спектру люминесценции и по характеру ориентации, определенному посредством поляризационных измерений. Длительность их люминесценции также оказывается различной. Различие наблюдается также в τ двух родственных типов люминесцирующих центров окраски в кристаллах CaF_2 («красные» и «синие» центры).

Длительность люминесценции центров окрашивания практически не изменяется при понижении температуры до 90° K и падает при нагревании кристаллов. Уменьшение τ обусловлено термическим тушением и не связано с параллельно идущим необратимым термическим разрушением люминесцирующих центров.

Измерение значений τ позволяет, привлекая данные о спектрах поглощения, определить концентрацию центров окрашивания и силы их осцилляторов.

---

* Подробная статья опубликована в «Оптике и спектроскопии», 2, 136 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

XXI, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

Е. И. ШУРАЛЕВА

ОБ УСТОЙЧИВОСТИ *F*-ЦЕНТРОВ В NaCl-Ni-ФОСФОРЕ *

Изучалась оптическая и термическая устойчивость *F*-центров и запасенной ими светосуммы в возбужденных рентгеновыми лучами NaCl-Ni-фосфорах.

Рентгенизованные кристаллы освещались светом из области *F*-полосы поглощения или длительное время выдерживались в темноте при комнатной температуре. При этом определялось влияние на распад *F*-центров и уменьшение соответствующих светосумм таких факторов, как термическая обработка кристаллов, наличие активатора, концентрация последнего, а также температура, при которой возбуждались исследуемые образцы.

Сравнение оптической и термической стабильности *F*-центров и запасенных ими светосумм в чистом кристалле NaCl, кристаллах, подвергавшихся температурной и электрической обработке, и в фосфорах NaCl-Ni, содержащих различные концентрации активатора, дает следующие результаты:

1) наибольшей устойчивостью *F*-центры и соответствующие светосуммы обладают в чистых кристаллах NaCl;

2) предварительная термическая и электрическая обработка кристаллов снижает стабильность указанных величин;

3) введение активатора ускоряет процесс распада *F*-центров, причем с увеличением концентрации никеля в фосфорах стабильность *F*-центров и соответствующих светосумм уменьшается;

4) повышение температуры, при которой производилось возбуждение кристаллов, увеличивает устойчивость *F*-центров и соответствующих светосумм во всех образцах.

Делается попытка объяснить указанные закономерности с точки зрения наличия в кристаллах дефектов решетки, электронных и дырочных центров окраски, а также концентрационного тушения, которое, вероятно, имеет место в фосфоре NaCl-Ni.

Физико-химический
научно-исследовательский институт
при Иркутском гос. университете
им. А. А. Жданова

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДАМ И. А. ПАРФИАНОВИЧА И Е. И. ШУРАЛЕВОЙ

Ч. Б. Лущик. — Данные И. А. Парфиановича представляют очень большой интерес. В качестве пожелания мне хотелось бы обратить внимание автора на необходимость исследовать термическую устойчивость *V*-центров разных типов в кристаллах NaCl, полученных различными методами, и, в частности, в естественных кристаллах NaCl. Без этих данных трудно судить о причинах расхождения экспериментальных данных разных авторов. В щелочно-галоидных фосфорах безусловно необходимо учитывать существование дырочных процессов.

Б. З. Семенов. — Вызывает сомнение точное совпадение экспериментальной и теоретической кривой термолюминесценции для второй полосы из-за вариаций максимума этой полосы, сдвига ее в зависимости от разных концентраций никеля.

* Подробная статья опубликована в «Оптике и спектроскопии», 2, 396 (1957).

Нами проводились опыты по термовысвечиванию NaCl-$NiCl_2$ (концентрац $NiCl_2$ — 0,7%$_{мол}$). Наблюдалась также меньшая устойчивость *F*-центров, но у появилась новая полоса с пиком при 103°, обусловленным коллоидными частицами Получены пики при 72, 103, 157°. При повторных рентгенизациях и высвечиван наблюдается резкое падение *F*-пика и смещение его в область более низких темпер тур; это также наблюдается при предварительном прогреве при температуре выс чивания и последующей рентгенизации и высвечивании. Это можно объяснить коа ляцией коллоидных частиц и конкуренцией их с *F*-центрами, захватом в такие об зования галоидной вакансии. При последующих рентгенизациях и высвечивании сд га максимума *F*-пика не наблюдалось.

М. Л. Кац. — Основные факты, установленные в работе Е. И. Шуралево сводятся к тому, что в фосфо́рах NaCl-Ni устойчивость *F*-центров меньше, ч в неактивированных кристаллах NaCl, и она падает с увеличением концентрац активатора. Автор считает, что уменьшение устойчивости *F*-центров вызвано дву причинами: рекомбинацией электронов с положительным дырками, т. е. с *V*-центр ми, и с ионизованными центрами активатора. В фосфо́рах NaCl-Ni, выращенн из расплава, активатор находится в решетке в виде Ni^{2+}, и мало вероятно, что п возбуждении происходит дополнительная ионизация этих ионов, учитывая их выс кий потенциал ионизации по сравнению с потенциалом ионизации ионов основани Поэтому никакой рекомбинации с трехкратно ионизованным никелем быть не може Уменьшение устойчивости *F*-центров обусловлено главным образом захватом электр нов ионами N^{2+}, о чем свидетельствует уменьшение поглощения в активаторной п лосе при 248 mμ. Измерения показывают, что при полном обесцвечивании *F*-полос дырочная полоса поглощения мало уменьшается, и, следовательно, дырочные центр в уменьшении устойчивости *F*-центров в фосфо́рах NaCl-Ni не могут играть главно роли, как предполагает автор. Основную роль в процессах свечения в фосфо́рах NaC Ni играют, как показано в нашей работе, атомарные центры никеля, образующиес вследствие захвата ионами активатора электронов, освобождаемых с уровней локал зации, в том числе и с *F*-уровней.

И. А. Парфианович. — Относительно исследования дырочных центров совершенно справедливо, что без них нельзя обходиться. С этим я вполне согласе

Относительно замечания о влиянии на пики термовысвечивания, которое обна ружилось на опыте, и о разрыве в параметрах чувствительности пиков, — это ещ не исчерпано, и требуется более детальное изучение.

Высказывалось сомнение относительно совпадения экспериментальных данны с теоретическими. Опыты проводились очень тонко. Прежде всего, никелевое свече ние имеет определенный спектральный состав; концентрация, несомненно, влияе и на структуру и на положение пиков. Но при 700° активированный кристалл нахо дится в таких условиях, когда мы имеем возможность сопоставлять эксперимента ные данные с теоретическими. При более низких температурах может проявиться полоса свечения другого спектрального состава, она будет отражаться на пиках, сдвигать пики в другую сторону. При более высокой температуре результат полу чается более чистый.

Е. И. Шуралева. — В связи с выступлением М. Л. Каца позволю заметить, что различную устойчивость *F*-центров в кристаллах NaCl я объясняла не только наличием *V*-полос, обладающих различной стабильностью. Снижение стабильности *F*-центров при введении активатора объясняется другой причиной, а именно, преобла данием процесса рекомбинации освобожденных из *F*-центров электронов с ионизо ванными центрами свечения.

Мы не отрицаем роли ионов Ni в захвате электронов, но опыт показывает, что в исследованных фосфо́рах основной причиной снижения стабильности *F*-центров является процесс рекомбинации *F*-электронов с центрами свечения.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

З. Л. МОРГЕНШТЕРН и И. П. ЩУКИН

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ В КРИСТАЛЛАХ CsJ-Tl*

Обнаружено, что в кристаллах CsJ с относительно большими концентрациями таллия возбуждение в области полос поглощения активатора ($\lambda = 300$ mμ) и в области длинноволнового края поглощения активатора ($\lambda = 365$ mμ) действует различно. Первое вызывает желто-зеленую флуоресценцию (две близкие полосы с $\lambda_{max} = 540$ и 580 mμ) с $\tau = 1 \cdot 10^{-6}$ сек, второе — незначительную флуоресценцию и интенсивную желтую фосфоресценцию ($\lambda_m = 580$ mμ), постепенно нарастающую с длительностью возбуждения. Параллельно с ростом фосфоресценции изменяется спектр поглощения кристалла: появляются полосы дополнительного поглощения, кристалл приобретает окраску. К появлению окраски приводит также воздействие рентгеновых и γ-лучей. Можно проследить появление полос дополнительного поглощения с максимумами при $\lambda = 385$, 460, 520 и 840 mμ. Интенсивность всех полос растет с ростом концентрации таллия как при фото-, так и при рентгеновском окрашивании.

При возбуждении окрашенного кристалла в области полос дополнительного поглощения ($\lambda = 385$, 460 mμ) наблюдается интенсивное красное свечение с $\lambda_{max} \approx 660$ mμ. При этом возбуждение в более длинноволновой полосе ($\lambda_в = 435$ mμ) вызывает только кратковременное свечение с длительностью $\tau = 6 \cdot 10^{-7}$ сек, возбуждение же в коротковолновой полосе ($\lambda_в = 365$ mμ) вызывает красное кратковременное свечение и интенсивное желто-оранжевое послесвечение.

При нагревании окрашенных кристаллов центры окраски разрушаются, дополнительное поглощение исчезает: кристалл обесцвечивается. При этом наблюдается термолюминесценция с двумя максимумами — при 63 и 125°. Глубина соответствующих уровней захвата, вычисленная из данных по термовысвечиванию, составляет 0,74 и 0,95 eV. Из данных по термообесцвечиванию и из дополнительных опытов следует, что более глубокому уровню захвата соответствуют две полосы дополнительного поглощения при 385 и 460 mμ; мелкому уровню соответствует полоса при 840 mμ.

На основании проведенных опытов можно сделать некоторые заключения о структуре центров люминесценции и захвата в кристалле CsJ-Tl. Мы полагаем, что в неокрашенном кристалле CsJ-Tl имеется два рода центров; центры первого рода, представляющие собой, в соответствии с общепринятой точкой зрения, ионы таллия, замещающие регулярный ион Cs^+ в решетке, и центры второго рода, представляющие собой ион таллия, расположенный рядом с катионной вакансией, т. е. образование $Tl^+ + |\square|$.

Центры первого рода обусловливают полосы поглощения и желто-зеленую флуоресценцию, центры второго рода — длинноволновый край поглощения активатора и желтую фосфоресценцию. Последняя обусловлена тем, что катионная вакансия, действуя как дополнительный отрицательный заряд, — уменьшает энергию связи электрона с центром. Освобожденные электроны, локализуясь, образуют центры окраски. Концентра-

* Подробная статья опубликована в «Оптике и спектроскопии», 1, 190 (1956).

ция центров окраски растет с ростом концентрации Tl как при фото-, так и при рентгеновском возбуждении, следовательно, центры захвата представляют собой образования, в которые входит и таллий. Наиболее глубокий уровень захвата может представлять собой либо ион таллия, расположенный рядом с анионной вакансией (такое образование будет притягивать электрон), либо два иона таллия, расположенные в соседних катионных узлах.

Поляризационными опытами П. П. Феофилова установлено, что центры красной люминесценции в этих кристаллах ориентированы по осям четвертого порядка, т. е. расположены вдоль катионных узлов. Таким образом, более вероятным является предположение о том, что центры окраски — это пары ионов таллия, расположенные в соседних узлах, захватившие электрон.

Физический институт
Академии наук СССР им. П. Н. Лебедева

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДУ З. Л. МОРГЕНШТЕРН и И. П. ЩУКИНА

В дискуссии выступил П. П. Феофилов, который подробно остановился на поляризационных измерениях, проведенных им с кристаллом CsJ-Tl, позволивших сделать выбор между двумя возможными моделями центров люминесценции в кристалле*.

Ч. Б. Лущик.— Как было показано Кривоглазом, а также мной, путем рассмотрения потенциальных кривых для локальных центров, величины $E_{\text{погл}}$ и $E_{\text{т}}$ связаны между собой. Если $E_{\text{т}} > \frac{E_{\text{погл}}}{2}$, то центр может люминесцировать. Если же $E_{\text{т}} < \frac{E_{\text{погл}}}{2}$, то люминесценция невозможна.

По данным докладчиков, $E_{\text{т}} < \frac{E_{\text{погл}}}{2}$, т. е. центры не должны светиться, однако они светятся.

Здесь, по-видимому, следует считать, что ионизация активаторных центров захвата осуществляется дырками. В этом случае определенная автором величина $E_{\text{т}}$ не соответствует энергии тепловой ионизации активаторных центров захвата, а представляет собой энергию тепловой ионизации каких-то дырочных центров захвата.

З. Л. Моргенштерн.— Поляризационные измерения П. П. Феофилова сыграли большую роль в интерпретации, которую мы даем центрам свечения.

Если центры свечения ориентированы по осям четвертого порядка, то, кроме принятой нами, остается еще одна возможность: ион таллия может находиться рядом с вакантным катионным узлом. Но при этом он не может притягивать электрон. Из этих соображений мы эту возможность считаем не соответствующей истинному положению и останавливаемся на принятой модели, т. е. что центр окраски и свечения представляет собой два иона таллия, расположенных в соседних катионных узлах.

Относительно того, что говорил Ч. Б. Лущик. Этот вопрос можно решить, если исследовать знак носителя.

М. Л. Кац. Не может ли центр окраски представлять собой квази-F-центр, т. е. ион таллия рядом с галоидной вакансией?

З. Л. Моргенштерн. — Не может, потому что тогда центры были бы ориентированы по осям третьего порядка. Это предположение не согласуется с поляризационными опытами.

---

* См. П. П. Феофилов, «Оптика и спектроскопия», 1, 952 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

XXI, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

Н. А. ТОЛСТОЙ, А. М. ТКАЧУК и Н. Н. ТКАЧУК

УЛЬТРАТАУМЕТР

Введение

Метод тауметра, разработанный Толстым и Феофиловым [1—4], позволил осуществить цикл работ по исследованию различных релаксационных процессов, в частности процессов фотопроводимости и люминесценции [5—15]. В ходе этих исследований удалось установить ряд новых закономерностей, имеющих существенное значение для понимания механизма фотополупроводниковых процессов. Интервал времен релаксации, охватываемый методом тауметра, составлял 10^{-1}—10^{-5} сек. Процессы, разыгрывающиеся за времена порядка 10^{-7}—10^{-8} сек и короче (в основном — процессы люминесценции), охвачены методом флуорометра в его различных воплощениях (Тумерман [16], Галанин [17], Бончбруевич [18]). Таким образом, недоступным опыту до последнего времени оставался интервал времен релаксации в 10^{-5}—10^{-7} сек. В своем выступлении на II Всесоюзном совещании по люминесценции Вавилов [4], называя этот интервал «белым пятном», говорил: «Хотелось бы сказать, что надо принять все меры для того, чтобы сделать его (тауметр) пригодным и для этого интервала. Принципиально это возможно. Над этим стоит потрудиться, потому что целый класс явлений до сих пор скрывается в этом «белом пятне».

Описанный в этой главе метод «ультратауметра» был разработан нами во исполнение задачи, поставленной С. И. Вавиловым. Комплекс построенной нами аппаратуры (ультратауметр с механическим модулятором света, ультратауметр с электрооптическим модулятором света, ультратауметр для катодолюминесценции) позволил впервые провести исследование кинетики ряда люминофоров. Своеобразие некоторых их релаксационных закономерностей, найденных при помощи ультратауметра, полностью оправдывает вышеприведенные слова С. И. Вавилова.

Метод ультратауметра отличается от метода тауметра с экспериментально-технической, но не с принципиальной стороны. Идея тауметра (как метода исследования релаксационных процессов в варьируемой асимптотической шкале времени) в принципе приложима к повторяющимся процессам любой длительности, но ее практическое осуществление для интервала $10^{-5} \div 10^{-7}$ сек связано с решением следующих экспериментальных задач [19]:

1) получение возбуждающих прямоугольных импульсов с крутизной передних и задних фронтов порядка 10^{-7} сек; для фотополупроводниковых процессов (которые мы здесь в основном и рассматриваем) речь идет о световых импульсах; для таких процессов, как катодолюминесценция, диэлектрическая поляризация, газовый разряд и др., речь идет об электрических импульсах;

2) построение цепи фотоэлектронного умножителя (люминесценция) или входной электрической цепи (фотопроводимость) с электрической инерцией порядка 10^{-7} сек;

3) постройка широкополосного катодного осциллографа с временем установления порядка 10^{-7} сек, X и Y —усилители осциллографа, должны

иметь строго одинаковые переходные характеристики и должны передавать прямоугольные импульсы без «выбросов» и «завалов».

В I, II и III разделах настоящей статьи описаны способы, при помощи которых нам удалось решить перечисленные задачи.

Остановимся на некоторых особенностях метода тауметра вообще и покажем, что вопрос о границах временно́го интервала, доступного методу тауметра, имеет несколько неожиданный ответ.

Еще в первых опытах с тауметром в 1947 г. (тауметр с механическим модулятором света) было замечено, что, измерив время релаксации τ (например, в случае изучения свечения ураниловых солей) при нормальных условиях работы прибора, можно затем снизить скорость вращения модулирующего диска до очень малых величин (иначе говоря, весьма сильно увеличить время фронта возбуждающего прямоугольного импульса) и получить при этом практически такое же значение измеряемой величины τ [4]. Казалось бы, что одним из главных условий правильности измерений должна быть малость времени фронта возбуждающего импульса по сравнению со временем релаксации изучаемого процесса. Опыт же показывает, что время фронта может быть не только сравнимо со временем релаксации, но даже намного превосходить последнее, без практического искажения получаемого результата. Это неожиданное и очень ценное свойство метода тауметра связано с самой его сущностью как своего рода нулевого метода. Способность тауметра давать правильные результаты оказывается устойчивой не только при нарушении условия малости времени фронта, но также и при нарушении других условий: безынерционности приемного устройства и безынерционности осциллографа. Оказывается, что общая инерционность элементов тауметрической установки (источник прямоугольных импульсов, приемник сигналов и осциллограф) может быть значительно большей, чем инерционность самого изучаемого явления, и тем не менее инерция явления (его τ) может быть измерена достаточно точно.

С. М. Рывкин, один их первых, воспользовавшихся методом тауметра для изучения релаксации фотопроводимости, обстоятельно исследовал отмеченную полезную особенность метода тауметра и получил количественные оценки изменения точности метода в зависимости от соотношения инерции узлов установки и инерции изучаемого процесса. Из его расчетов [20] следует, например, что при инерции установки, превосходящей в 30 раз инерцию изучаемого процесса, измерения все еще имеют точность, составляющую 10% от максимальной. Учитывая высокую точность тауметра в нормальном режиме, можно, например, рассчитывать на возможность измерения времен порядка 10^{-7} сек при общей инерции установки порядка $3 \cdot 10^{-6}$ сек.

Следует, однако, указать, что вышеприведенные особенности, строго говоря, относятся к случаю исследования экспоненциальных релаксационных процессов или процессов, которые допустимо аппроксимировать как экспоненциальные. Если речь идет о точном исследовании ф о р м ы кривой (например, гиперболической или какой-либо иной), то указанные соображения начинают терять силу. Поэтому, используя вышеуказанное ценное свойство тауметра в ряде подходящих случаев, не следует отказываться от попытки уменьшить инерционность установки до возможного предела, ибо это расширяет пределы применимости метода не только в количественном отношении (малость измеряемых τ), но и в качественном отношении (точность определения формы кривой).

Кроме того, поскольку почти все элементы метода тауметра входят в метод электрического дифференцирования [21], а эффективность последнего, в отличие от метода тауметра, существенно зависит от безынерционности всех элементов установок, важно располагать ультратауметром и для этих целей.

Рассмотрение технических возможностей постройки ультратауметра приводит к заключению, что основная трудность заключена в антагонизме между «интенсивностью» и безынерционностью.

Действительно, при постройке осциллографа получение достаточно большого коэффициента усиления связано с трудностями обеспечения достаточно широкой полосы пропускаемых частот (малости времени установления).

Получение достаточно большого вольтового сигнала с фотоэлектронного умножителя или с фотосопротивления требует включения достаточно большого нагрузочного сопротивления, а увеличение последнего приводит, при прочих равных условиях, к пропорциональному росту инерции.

Получение достаточно крутого фронта прямоугольного светового импульса при механической модуляции света связано, при прочих равных условиях, с малостью изображения источника света, а это, в свою очередь, связано с уменьшением светового потока.

Из сказанного, впрочем, не следует, что осуществлению трех указанных выше экспериментально-технических задач препятствуют какие-либо принципиальные обстоятельства. Следует лишь иметь в виду, что каждый узел ультратауметра должен быть построен на гораздо более высоком техническом уровне по сравнению с узлами тауметра; могут быть использованы также и качественно новые приемы.

I. Датчики

В ультратауметрической схеме, предназначенной для исследования релаксации люминесценции, в обоих каналах используются фотоэлектронные умножители (ФЭУ). Их фотоэлектрическая инерция есть величина заданная, но инерция, вносимая схемой их включения в осциллограф (электрическая инерция), зависит от выбора схемы и от ее конструктивного выполнения. Для того чтобы иметь возможность использовать на выходе ФЭУ сравнительно большое нагрузочное сопротивление R и внести при этом достаточно малую электрическую инерцию RC (где C — емкость провода, соединяющего ФЭУ с осциллографом, и емкость входа осциллографа), необходимо воспользоваться катодным повторителем, смонтированным в непосредственной близости к сигнальному выводу ФЭУ. Катодный повторитель, являясь, как известно, трансформатором импеданса, снижает величину выходного сопротивления ФЭУ до значения, примерно равного $1/S$, где S — крутизна характеристики лампы. Мы применяли лампы типа «желудь» ($S \approx 3$ mAV^{-1}) или сдвоенные пальчиковые триоды 6Н15 ($S \sim 10$ mAV^{-1}), что давало выходное сопротивление, равное соответственно $\sim$300 и 100 Ω. Это позволяло использовать достаточно длинные кабели для передачи сигнала на осциллограф без существенного увеличения инерционности. Действительно, емкость кабеля имеет порядок 100 μμF, откуда $RC \approx 1—3 \cdot 10^{-8}$ сек. Этой инерцией можно пренебречь по сравнению с той, которая связана с сопротивлением нагрузки ФЭУ и емкостью со стороны входа катодного повторителя. Выбирая минимальную нагрузку равной 10—20 kΩ и оценивая указанную емкость примерно в 10 μμF, имеем для общей инерции, вносимой датчиком, величину в $1—2 \cdot 10^{-7}$ сек.

Мы использовали в наших опытах ФЭУ-19 (сурьмяно-цезиевый фотокатод) и умножитель фирмы AEG (оксидно-цезиевый фотокатод). Опыт показывает, что в качестве ФЭУ, воспринимающего сигнал изучаемого люминофора, и ФЭУ, воспринимающего сигнал развертки, существенно брать умножители одинакового типа, придавая им одинаковые нагрузочные сопротивления.

Катодный повторитель, повторяющий сигнал ФЭУ, сможет быть включен по одной из двух схем, изображенных на рис. 1. Схема *а* содержит разделительную емкость, что лимитирует полосу пропускаемых частот снизу. Делитель R_3, R_4 позволяет выбрать рабочую точку лампы наиболее

выгодным образом, т. е. получить наибольший диапазон линейности по входу. Схема *б* не содержит разделительной емкости и потому пригодна для повторения сигналов сколь угодно низких частот. Отсутствие разделительной емкости, кроме того, уменьшает емкость входа относительно земли, что расширяет полосу пропускаемых частот сверху. Эти преимущества,

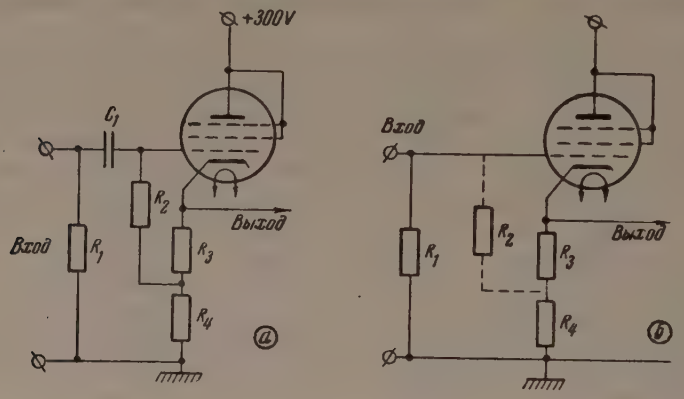


Рис. 1. Схема включения катодного повторителя

однако, сводятся на нет следующим недостатком схемы: в случае малых R_1 (сравнимых или меньших, чем $R_3 + R_4$) выбор рабочей точки путем включения R_2 на делитель R_3, R_4 становится невозможным в силу «закорачивающего» действия R_1, потенциал сетки становится слишком отрицательным, и диапазон линейности резко сужается. Увеличение R_1 позволяет избежать указанного недостатка, но зато лимитирует полосу пропускаемых частот сверху. Таким образом, вариант схемы без разделительной емкости может быть рекомендован только для случая слабых, не слишком быстрых релаксационных сигналов с очень медленными «хвостами».

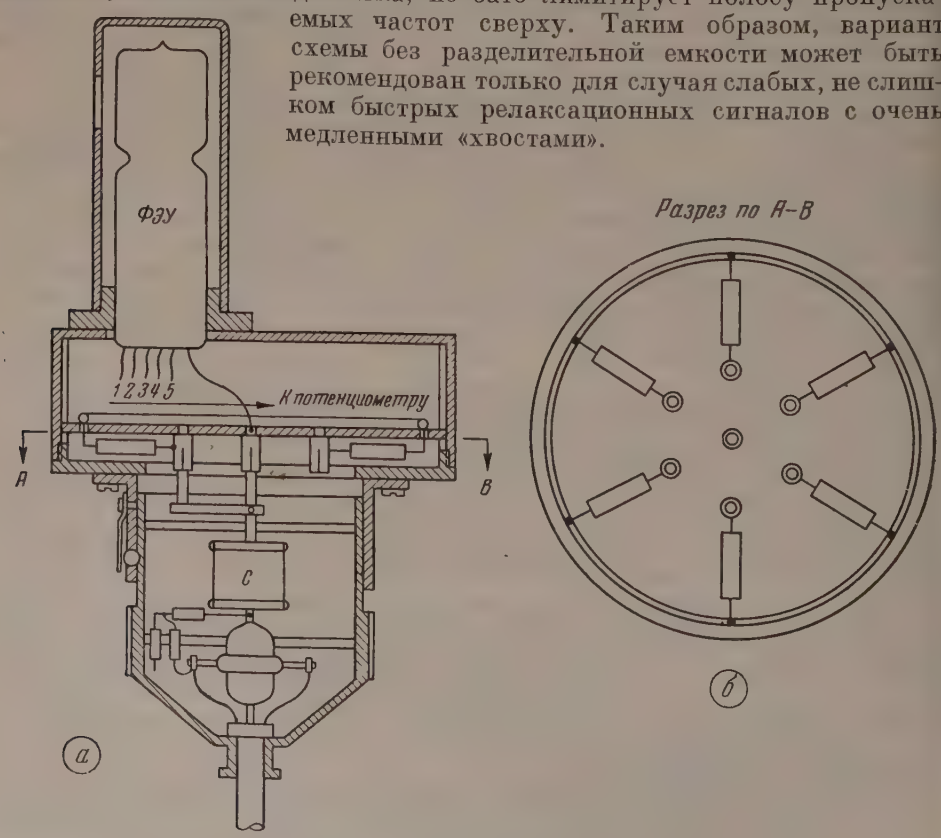


Рис. 2. Монтажная конструкция ФЭУ (AEG)

На рис. 2, *а* приведена монтажная конструкция ФЭУ (AEG) с катодным повторителем типа «желудь». В процессе работы существенно иметь возможность изменять нагрузочное сопротивление умножителя (R_1 на рис. 1). Поэтому в конструкции предусмотрен переключатель нагрузок, вносящий весьма малую паразитную емкость. Головка, содержащая катодный повторитель и остальные схемные детали, немного выдвигается, поворачивается и вновь вставляется в корпус так, что двойной штырек на конце разделительной емкости входит в два миниатюрных гнезда, соединяя их (рис. 2, *б*): одно гнездо соединено максимально коротким проводом с сигнальным выводом ФЭУ, другое — с одним из нагрузочных сопротивлений. Аналогичная конструкция разработана и для ФЭУ-19.

В ультратауметрической схеме, предназначенной для исследования фотопроводимости, в канале развертки используется ФЭУ с катодным повторителем (описанный выше), а в канале основного сигнала находится изучаемое фотосопротивление.

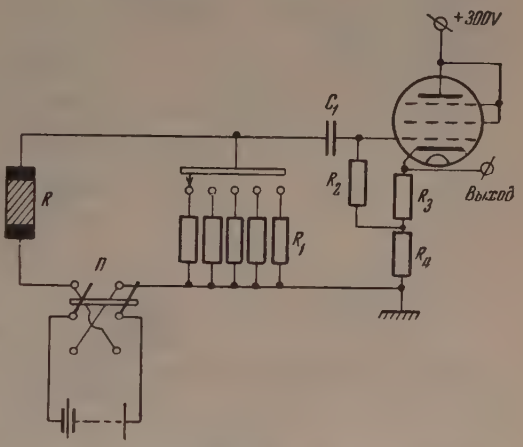


Рис. 3. Схема включения фотосопротивления

Хорошо известно, что для того, чтобы падение напряжения на нагрузочном сопротивлении R_1 было пропорционально проводимости изучаемого образца $1/R$, необходимо, чтобы $R \gg R_1$. Поскольку проводимость образца варьирует не только при изменении освещенности, но и (обычно гораздо сильнее) при изменении температуры, необходимо иметь широкий выбор нагрузок R_1. Следует иметь в виду, что электрическая инерция входа зависит (при данной емкости входа) не от сопротивления образца R, а от сопротивления нагрузки R_1, поэтому дальнейшим уменьшением последней можно эту инерцию снизить; однако при этом величина полезного сигнала соответственно падает, и, следовательно, высокоомные фотосопротивления требуют высокоомных нагрузок. Все это делает крайне существенным использование в датчике катодного повторителя. При изменении нагрузки R_1 в датчике следует соответственно изменять сопротивление нагрузки R_1 в развертывающем ФЭУ, чтобы электрическая инерция обоих каналов сохранялась одинаковой. На рис. 3 приведена схема включения фотосопротивления.

При измерениях по методу ультратауметра необходимо тщательно обеспечить отсутствие фона переменного тока во всей аппаратуре. Как показывает опыт, питание катодных повторителей в датчиках может быть осуществлено по накалу переменным током (с обязательным заземлением нити накала), а по аноду — выпрямителем с электронной стабилизацией, дающим «фон» в 0,01 V при 300 V полезного напряжения. Питание ФЭУ также может быть осуществлено выпрямителем с электронной стабилизацией, но с «опорой» не на стабиловольт, а на сухую батарею (так как ФЭУ весьма чувствителен к «фону», в особенности при постоянной подсветке паразитным светом).

На рис. 4 приведена схема последнего из применявшихся нами комбинированных выпрямителей для питания двух ФЭУ и двух катодных повторителей. Раздельное питание обоих ФЭУ и обоих повторителей дает полную гарантию отсутствия взаимных влияний обоих каналов ультратауметра. «Фон» у выпрямителей, изображенных на рис. 4, менее 0,001 V.

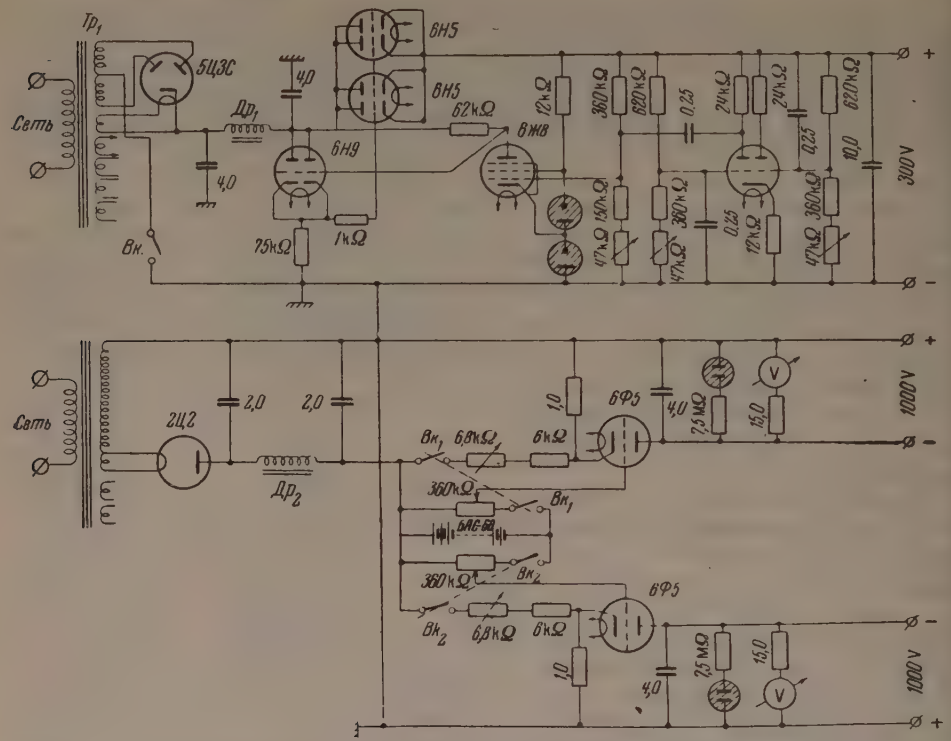


Рис. 4. Схема универсального стабилизатора для питания ФЭУ и катодных повторителей

II. Осциллограф ультратауметра

1. Вспомогательные блоки

Поскольку отечественная промышленность не выпускает осциллографов, пригодных для использования в методе ультратауметра, нам пришлось сконструировать и изготовить осциллограф самостоятельно. Как показывает опыт, качество работы осциллографа играет решающую роль в работе ультратауметра как целого; поэтому осциллограф будет описан с некоторыми подробностями.

На рис. 5 изображена блок-схема нашего осциллографа. Каждая из пар пластин осциллографической трубки может включаться либо на один из главных усилителей, либо на линейную развертку осциллографа. Таким образом осциллограф может работать в следующих режимах.

1 — испытуемый сигнал на Y; внешний развертывающий сигнал на X;
2 — испытуемый сигнал на X; внешний развертывающий сигнал на Y;
3 — испытуемый сигнал на Y; внутренняя линейная развертка на X;
4 — испытуемый сигнал на X; внутренняя линейная развертка на Y;
5 — внешний сигнал одновременно на Y и X;
6 — внутренняя развертка одновременно на Y и X.

Разнообразие указанных режимов позволяет решить главную методическую задачу: добиться полной идентичности каналов X и Y осциллографа и проверять ее в процессе текущей работы. В самом деле, режим 6 позволяет подстройкой емкостного триммера между пластинами трубки добиваться (путем получения на экране прямой линии) линейного «саморазвертывания» сигнала в самой трубке. Режим 5 позволяет добиваться возможно более полной тождественности переходных характеристик главных усилителей X и Y путем их взаимной подстройки. Режимы 1 и 2

используются при работе методом ультратауметра, причем в случае, если бы возникли различия в характеристиках X и Y каналов, перекрестные измерения (режимы 1—2) позволят их выявить или же элиминировать путем образования среднего из двух измерений. Режимы 3 и 4 позволяют проверять по отдельности работу каждого из главных усилителей, а также линейность внутренней развертки.

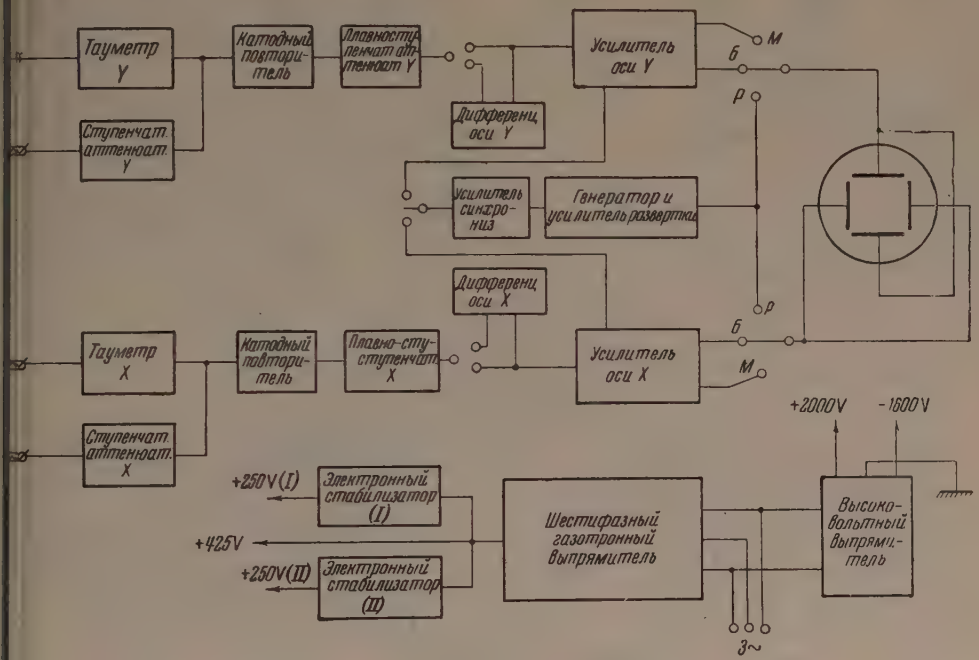


Рис. 5. Блок-схема осциллографа: +425 V — к оконечным каскадам всех усилителей, +250 V(I) — к усилителю Y, синхронизации и генератору развертки, +250 V(II) — к усилителю X

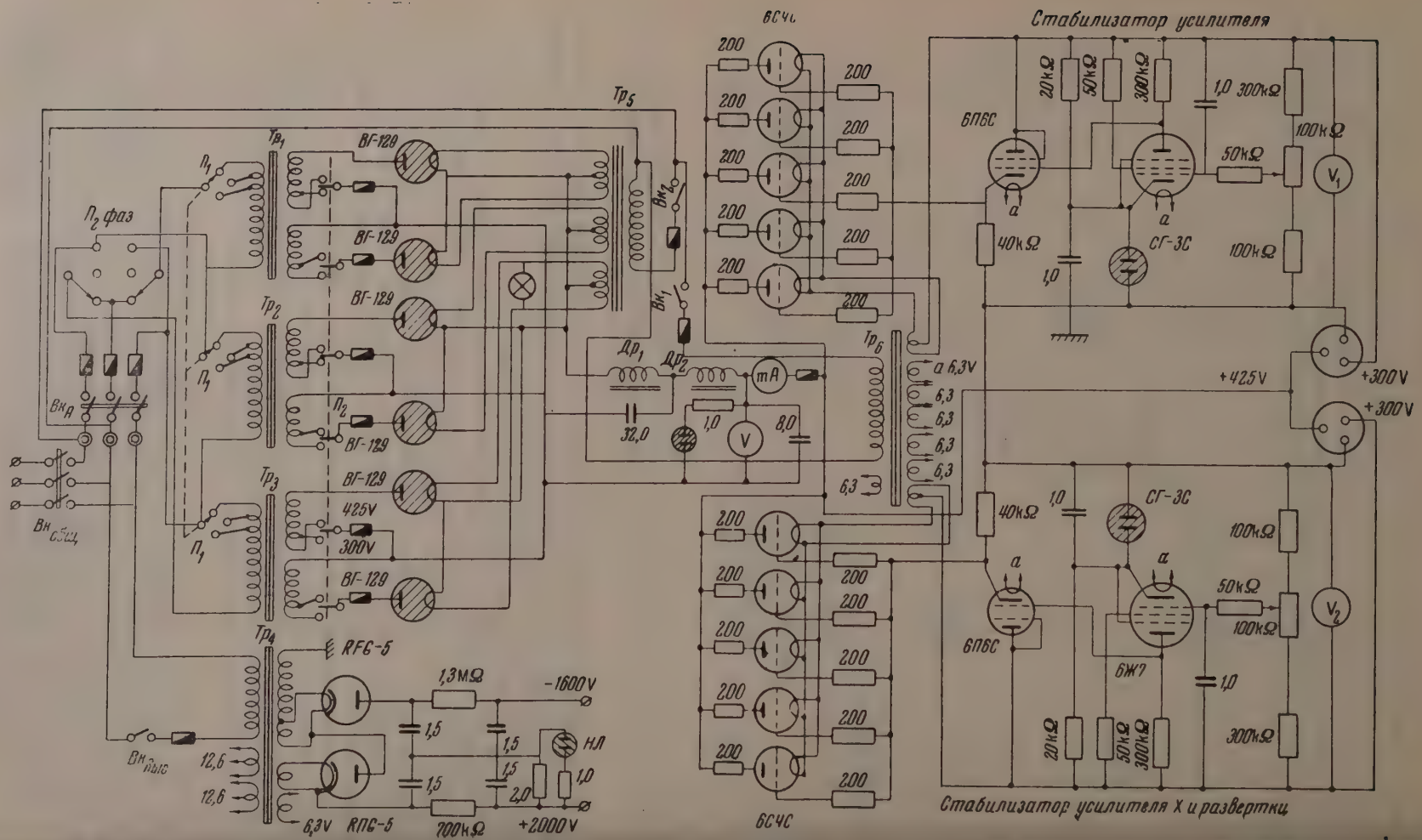
Выпрямители осциллографа сделаны с достаточным запасом по мощности, позволяющим питать некоторые дополнительные приборы, используемые при работе с осциллографом.

Схема блока выпрямителей приведена на рис. 6.

Основной силовой выпрямитель собран по шестифазной схеме, обеспечивающей достаточно сглаженное напряжение даже до фильтра и стабилизатора (около 6% фона). Вентилями служат шесть газотронов *ВГ*-129. Каждая пара фаз имеет отдельный повышающий трансформатор. Переключатели $П_1$ и $П_2$ позволяют регулировать коэффициент трансформации (285—300—315 или 405—425—445), что позволяет использовать в осциллографе выходные лампы разных типов; соответствующие переключения позволяют получать напряжения в 600 и 850 V также с 5%-ными вариациями. Переключатель $П_2$ позволяет переходить от включения силовых трансформаторов треугольником к однофазному включению (при отсутствии трехфазного тока). Фон выпрямителя при этом возрастает.

При шестифазном включении фон силового выпрямителя (после двойного *LC*-фильтра) составляет ~1 V. Сила выпрямленного тока — около 1,5 А. Высоковольтный выпрямитель для питания трубки дает +2 kV и —1,6 kV относительно земли, что дает общее ускоряющее напряжение в 3,6 kV, обеспечивающее достаточную яркость на экране даже в случае быстрых импульсов с небольшой частотой повторения.

Питание ламп усилителей X и Y, а также линейной развертки осуществляется через два отдельных электронных стабилизатора (общая схема


Стабилизатор усилителя
БСЧ1
БСЧ2
Тр5
Тр1
Тр2
Тр3
Тр4
Тр6
П1
П2 фаз
Вк1
Вк2
Вк4
Вк общ
Вк выс
ВГ-129
425V
300V
RFG-5
РПС-5
6,3V
12,6
1,3МΩ
-1600V
+2000V
700кΩ
1,5
2,0
НЛ
Др1
Др2
32,0
8,0
mA
V
6,3V
6,3
200
6П6С
6Ж7
СГ-3С
20кΩ
50кΩ
300кΩ
40кΩ
100кΩ
1,0
+425V
+300V
V1
V2
Стабилизатор усилителя Х и развертки

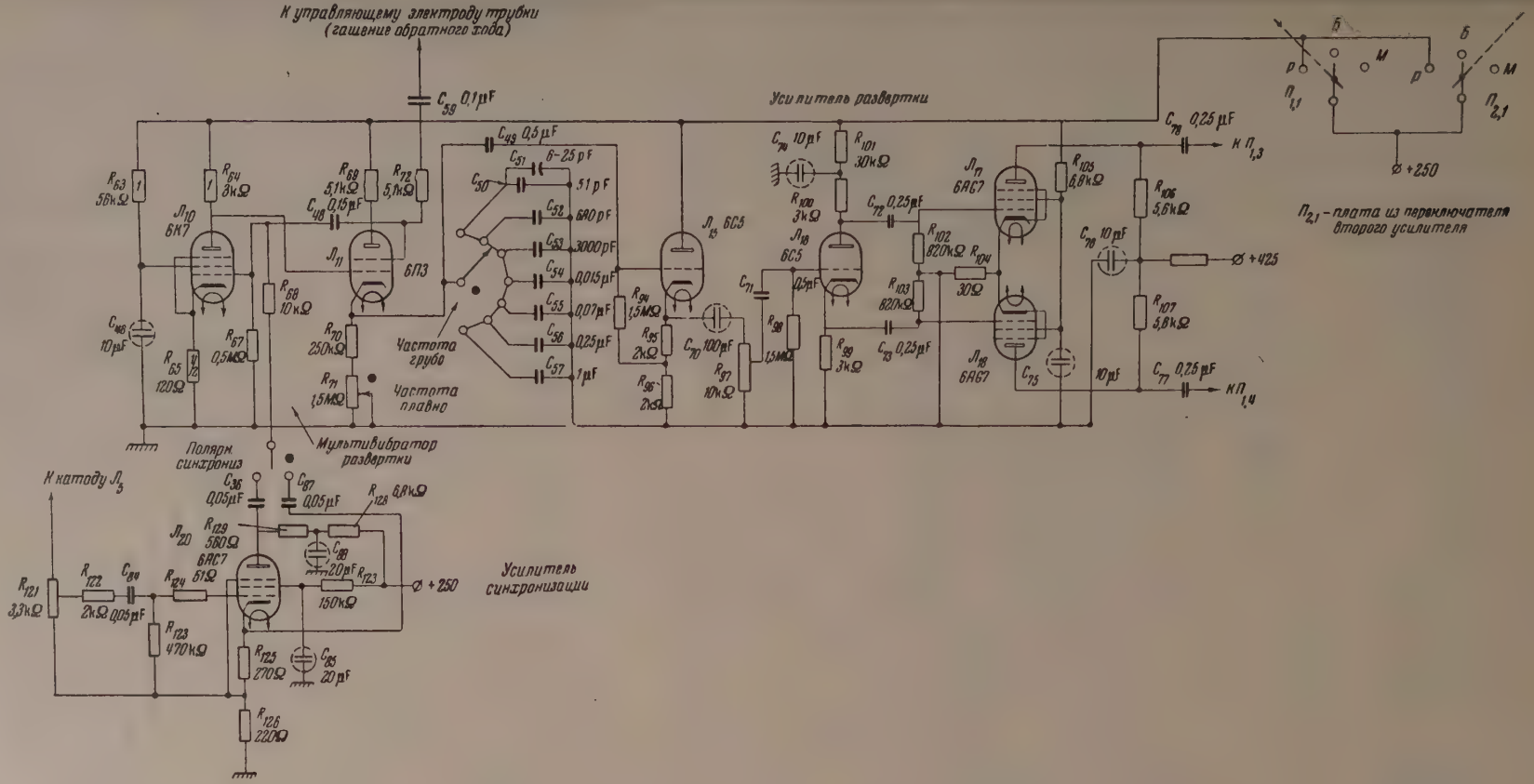


Рис. 7. Генератор и усилитель линейной развертки

на рис. 6). Разделение питания усилителей полностью защищает их от перекрестных наводок. Возможность отдельно регулировать напряжение в каждом из усилителей дает дополнительную возможность взаимной подстройки усилителей. Каждый из двух стабилизаторов дает 300 mA при 200—300 V; фон — 0,01 V.

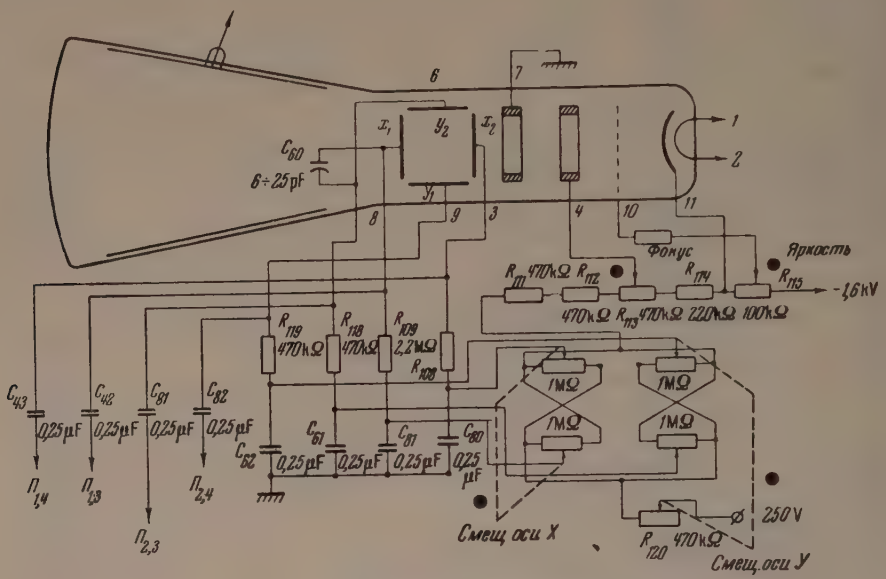


Рис. 8. Схема включения трубки

Генератор линейной развертки — обычного типа (рис. 7). Частота повторения — 10 Hz — 200 KHz. Схема питания трубки изображена на рис. 8.

2. Главные усилители

Усилители X и Y собраны по схеме, изображенной на рис. 9 (см. вклейку; приведена схема одного усилителя). Здесь $Л_1$ — катодный повторитель, $Л_2$, $Л_3$, $Л_4$ — усилительные лампы с простой высокочастотной коррекцией индуктивностями L_1, L_2, L_3 и с низкочастотной коррекцией емкостями C_{20} C_{25}, C_{30}; $Л_5$ — фазоинвертер; $Л_6$, $Л_7$ — предварительный двухтактный усилитель; $Л_8$, $Л_9$ — оконечный двухтактный усилитель. Оба усилителя имеют строго одинаковую принципиальную и монтажную схемы и собраны из деталей и ламп, подобранных парами после специальных испытаний. Частотные характеристики усилителей простираются от 2 Hz до $\sim$ 12 MHz при коэффициенте усиления $k = 500$.

В нашей схеме, впрочем, предусмотрено изменение k до значения, равного 1000 при сужении полосы пропускаемых частот до 3 MHz. Это изменение осуществляется введением в анодные цепи оконечных ламп больших анодных нагрузок (с одновременным изменением корректирующих индуктивностей). Изменение коэффициента усиления (независимо в каждом усилителе) производится «на ходу» при помощи ручек, выведенных на переднюю панель осциллографа. Для того чтобы коммутация не ухудшала характеристик осциллографа, соответствующие переключатели расположены непосредственно около оконечных ламп и выводов трубки; ручки соединены с переключателями длинными тягами с шарнирами Гука. Эти же переключатели пересоединяют пластины трубки с главных усилителей на линейную развертку. Таким образом, каждый из переключателей имеет три положения, отвечающие следующим режимам работы:

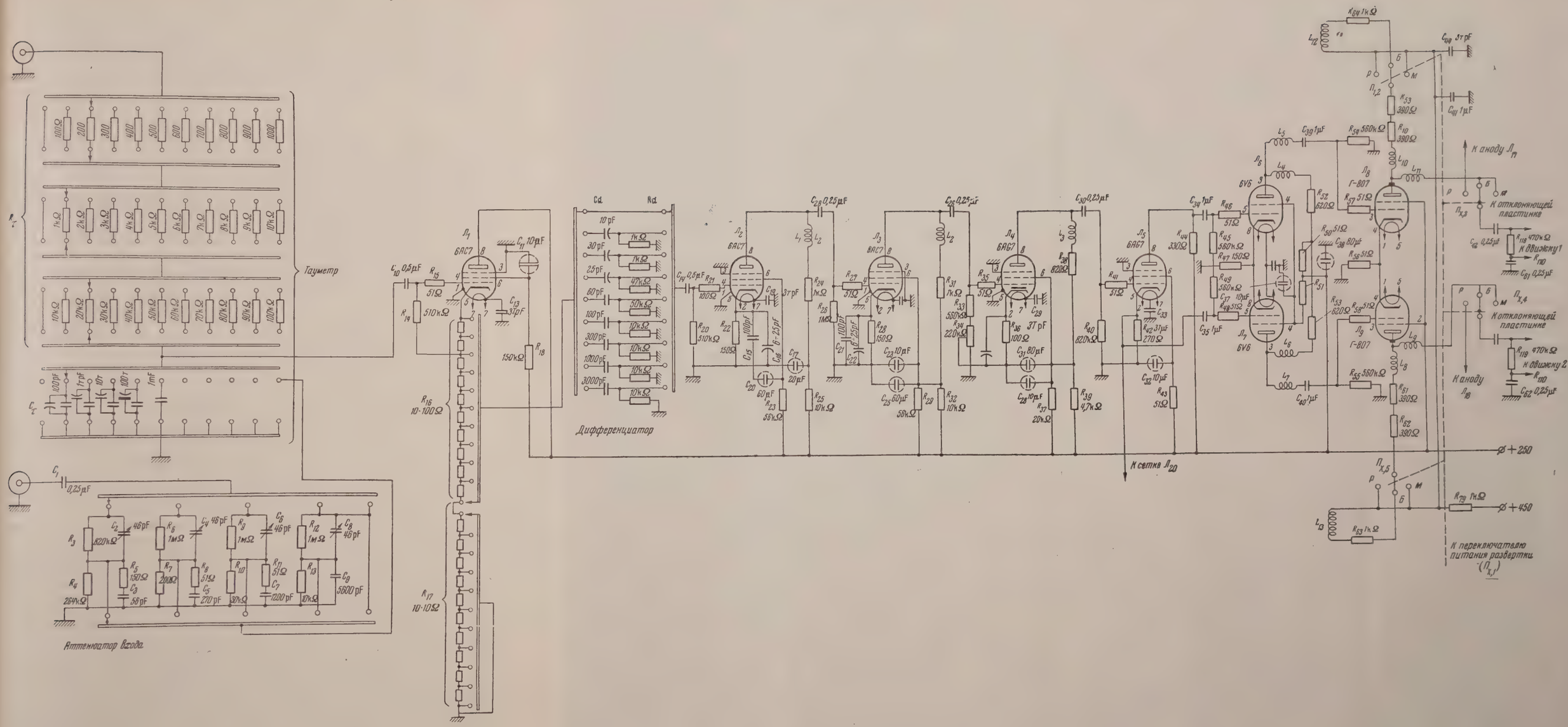


Рис. 9. Схема усилителя

Р — пластины соединены с линейной разверткой;
Б — пластины соединены с большими нагрузками ($k = 500$);
М — пластины соединены с малыми нагрузками ($k = 1000$).

Следует заметить, что для режимов *Б* и *М* приходится осуществлять автоматическое выключение питания развертки, так как в противном случае сигналы развертки наводятся через межконтактные емкости переключателя на пластины трубки.

3. Аттенюация сигналов и тауметры

Вариации амплитуды сигналов, рассматриваемых на экране осциллографа, неизбежно ограничиваются сверху размерами центральной части экрана, в пределах которой осциллографическая трубка «линейна», и снизу — визуальной разборчивостью сигнала. Это вносит необходимость располагать возможностью аттенюации входного сигнала. Обычно аттенюация осуществляется ступенчатым (например, декадным) делителем на входе и плавным аттенюатором в катоде катодного повторителя. Наличие на входе усилителя ступенчатого *RC*-делителя, как показывает опыт, всегда вносит некоторые искажения в форму сигнала. Поэтому мы предусмотрели в конструкции осциллографа возможность подачи сигнала через специальное коаксиальное гнездо непосредственно на сетку первой лампы, минуя входной аттенюатор. Последний при этом вообще отключается от схемы осциллографа. Поскольку наш осциллограф предназначен в первую очередь для усиления сигналов с ФЭУ, этот способ включения используется в большинстве случаев.

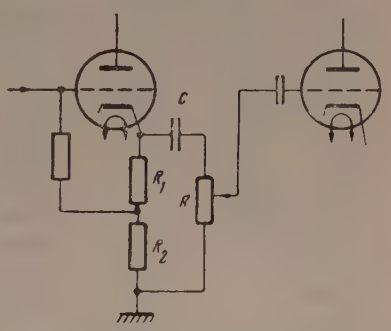


Рис. 10. Схема плавного аттенюатора

Плавный аттенюатор осциллографов этого класса, к которому принадлежит и наш осциллограф, обычно осуществляется по схеме, изображенной на рис. 10. Эквивалентное сопротивление $R_1 + R_2$ составляет около 110 Ω (для 6AC7 $S \approx$ ≈ 9 mAV^{-1}). Переменное сопротивление R, осуществляющее аттенюацию в подобных схемах, равно 1—2 kΩ; $C \approx 100$ μF. Нетрудно видеть, что в различных промежуточных положениях движка аттенюатора эквивалентное сопротивление во входной цепи сетки последующей лампы будет различным и превысит 110 Ω. Опыт показывает, что переходная характеристика всего усилителя при управлении аттенюатором этого типа заметно изменяется.

Тождественности в работе обоих усилителей можно добиться только при одинаковых положениях плавных аттенюаторов в обоих каналах. Понятно, что в случае использования обычных переменных сопротивлений практически невозможно согласовывать оба аттенюатора без специальной контрольной настройки. Из всего этого вытекает, что такой вид плавной аттенюации не является удовлетворительным. Поэтому мы осуществили другой вариант мелкоступенчатой аттенюации, основанный на том, что напряжение на сетку последующей лампы снимается прямо с доли катодного сопротивления катодного повторителя. Само катодное сопротивление состоит из набора постоянных сопротивлений, смонтированных на двух переключателях, каждый из которых имеет 10 положений. Это дает 100 ступеней аттенюации (рис. 11).

Преимущества этого способа: а) возможность фиксировать положение аттенюатора, воспроизводить его в точности и согласовывать аттенюаторы обоих усилителей (что также существенно для использования метода электрического дифференцирования); б) возможность правильного выбора рабочей точки аттенюатора надлежащим включением утечки сетки (плавное сопротивление не дает возможности осуществить «а» и «б»; кроме того, оно

не выдерживает катодного тока и «шумит»); в) заметное расширение диапазона амплитудной линейности катодного повторителя (13 амплитудных вольт по сравнению с 8 V в старом варианте). Небольшим, практически несущественным, недостатком является то, что подобный аттенюатор не перекрывает всю шкалу аттенюации равномерно. В самых ответственных случаях можно, разумеется, пользоваться идеальным видом аттенюации, а именно — ослаблять количество света, возбуждающего ФЭУ в обоих каналах усиления.

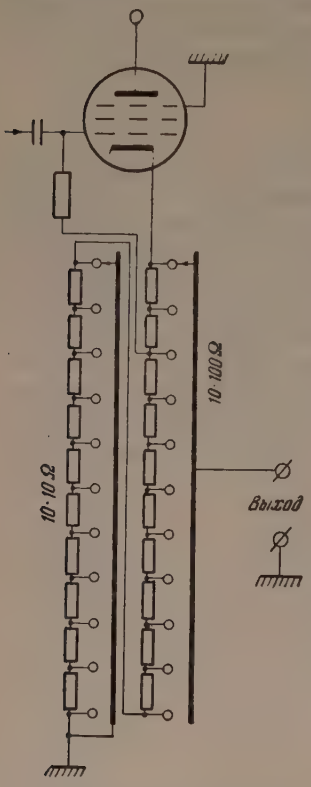


Рис. 11. Схема мелкоступенчатого аттенюатора

При выборе схемы коммутации «тауметров», т. е. калиброванных интегрирующих *RC*-цепей (которые в нашем осциллографе введены в оба усилителя), также следует проявить осторожность. Естественная схема коммутации, применявшаяся нами раньше для обычного метода тауметра (рис. 12), оказалась неудовлетворительной для сигналов с весьма крутыми фронтами: невозможно добиться согласования постоянных времени, получаемых различными комбинациями емкостей и сопротивлений (например, 10 сопротивлений по 100 Ω оказываются неэквивалентными одному сопротивлению в 1000 Ω, когда оба сопротивления включены на одинаковые емкости). Это объясняется наличием заметных емкостей у самих сопротивлений. Хорошие результаты были получены в схеме коммутации, при которой каждый раз включены только одно сопротивление и одна емкость (рис. 13). Для этого использованы двойные переключатели с малыми емкостями.

Наличие «тауметров» в обоих каналах позволяет, во-первых, полностью настроить их друг относительно друга, во-вторых, пользоваться

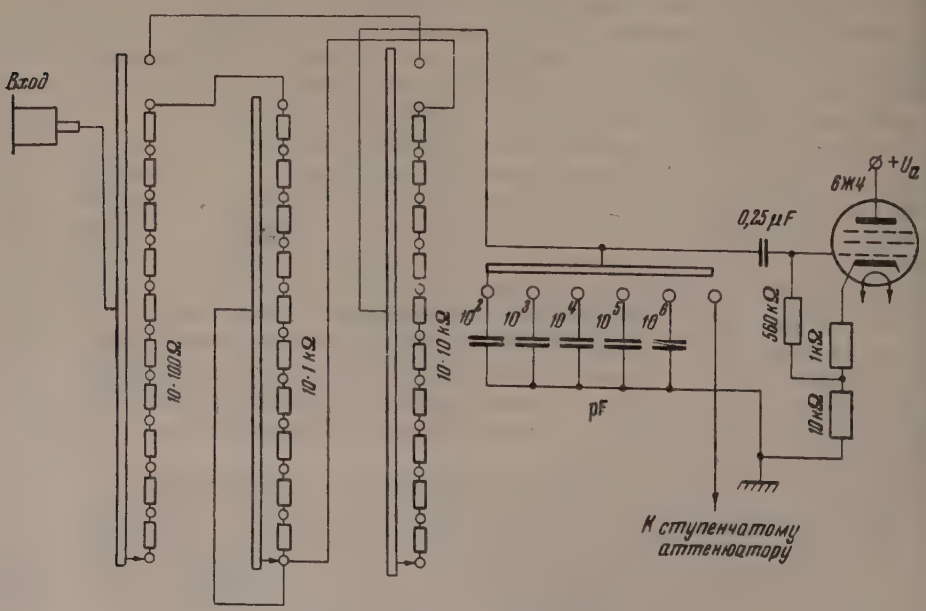


Рис. 12. Схема коммутации

«перекрестными» измерениями (меняя местами канал сигнала и канал экспоненциальной развертки, т. е. X и Y), что дает дополнительную гарантию от ошибок.

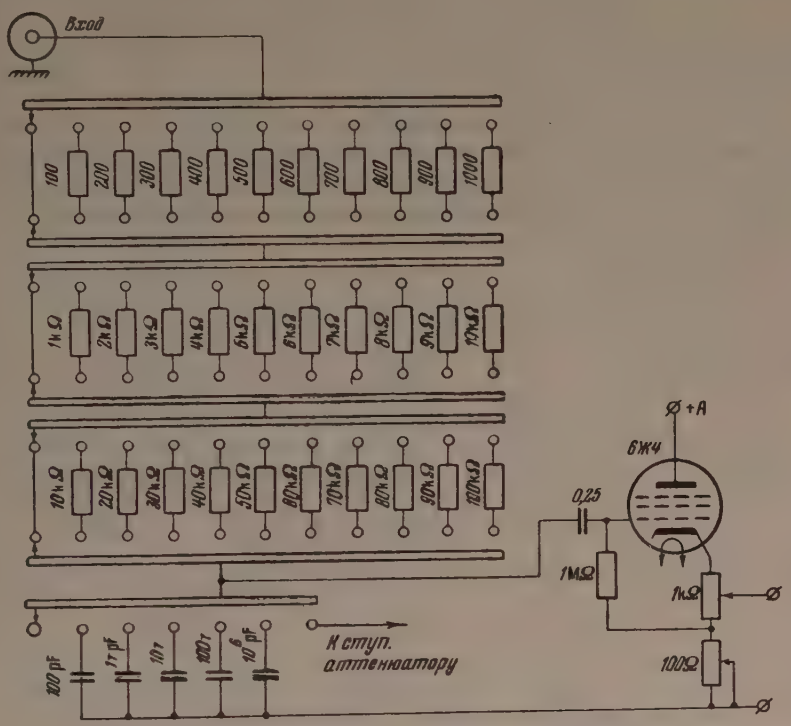


Рис. 13. Улучшенная схема коммутации

4. Электрический дифференциатор

Точность метода электрического дифференцирования (МЭД) существенно зависит от качества фронтов П-импульсов и от широкополосности осциллографа. Поэтому описываемый осциллограф для ультратауметра весьма ценен для применения МЭД. В каждом из усилителей нашего осциллографа предусмотрен переключатель, управляемый с передней панели, при помощи которого между входным катодным повторителем и первой усиливающей лампой включается одна из восьми дифференцирующих цепочек (с постоянными времени 10^{-8}, $3\cdot10^{-8}$, 10^{-7}, $3\cdot10^{-7}$, 10^{-6}, $3\cdot10^{-6}$, 10^{-5} и $3\cdot10^{-5}$ сек). Монтажные емкости уменьшены до возможного предела.

Обычно в МЭД определяется отношение амплитуды сигнала к амплитуде производной сигнала (амплитуде «пика»). При хорошем качестве дифференцирования ($\beta = \frac{\tau}{RC} \gg 1$) амплитуда сигнала немного превосходит амплитуду «пика,» и для того, чтобы сигнал и «пик» были сравнимы на экране осциллографа, необходимо аттенюировать сигнал в заданное количество раз.

Мелкоступенчатый аттенюатор может ослабить сигнал в 100 раз. Таким образом, если на экране масштабы аттенюированного сигнала и неаттенюированного «пика» равны, то качество дифференцирования, допускаемое осциллографом, равно 100. Масштаб сигнала и пика в 1 дюйм отвечает сигналу в $4\cdot10^{-2}$ эффективных вольта при коэффициенте усиления $k = 500$. Следовательно, амплитуда сигнала до аттенюатора должна составлять $\sim$4 эффективных или 11,2 амплитудных вольта. Это лежит в пре-

делах амплитудной линейности нашего катодного повторителя. Отсюда видно, сколь она важна для обеспечения высокого качества дифференцирования.

5. Некоторые характеристики осциллографа

Для настройки осциллографа и проверки его переходных характеристик был построен генератор П-импульсов с частотой повторения в 100 kHz по типовой схеме с «обрезанием синусоид» (рис. 14). Он дает весьма чистые П-импульсы, позволяющие настроить осциллограф на отсутствие «выбросов». Время фронта импульсов $\sim 10^{-7}$ сек. Этот генератор также использовался для изучения релаксации катодолюминесценции очень быстрых катодолюминофоров методом ультратауметра.

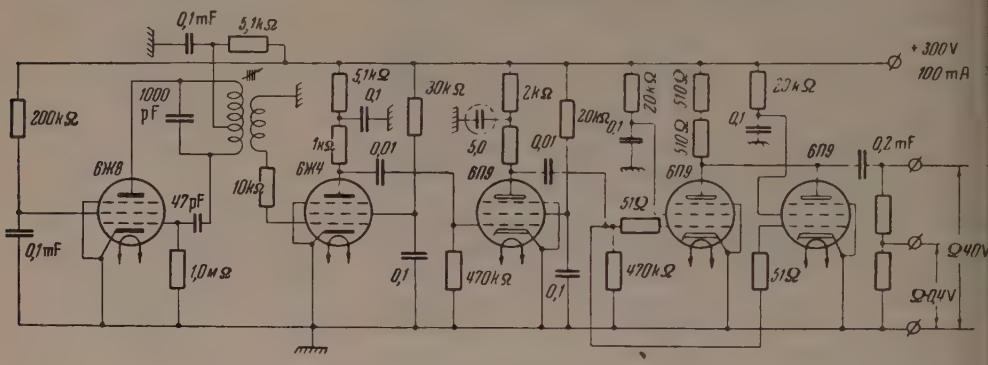


Рис. 14. Схема генератора П-импульсов

На рис. 15, *а* приведена осциллограмма этих импульсов, переданных нашим осциллографом. Длительность импульсов 5 μсек. Видна хорошая крутизна фронтов. Осциллограмма на рис. 15, *б* иллюстрирует полную тождественность работы X- и Y-усилителей; здесь П-импульс подан одновременно на оба усилителя, т. е. его фронт развернут самим собой. Фигура развертки — петля, слившаяся в точную прямую. Рис. 15,*в* отличается тем, что в «тауметре» одного из усилителей введена «инерция»

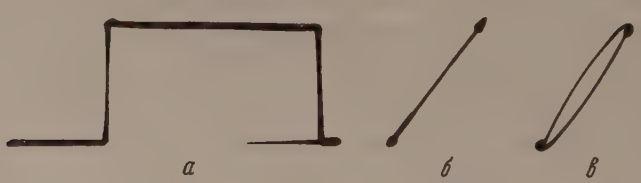


Рис. 15. Осциллограммы П-импульсов

в 10^{-8} сек. Видна явственная петля. Отличие рис. 15, *в* от рис. 15, *б* хорошо иллюстрирует чувствительность метода ультратауметра: из рисунков ясно видно, что инерция порядка $2 \cdot 10^{-9}$ сек уже может быть отмечена нашим осциллографом. Надо, однако, заметить, что такая чувствительность к малым инерциям проявляется в полной мере лишь в случае очень «чистых» сигналов, не искаженных «шумом». Сигналы, даваемые ФЭУ, обычно не бывают столь «чистыми». Это снижает чувствительность к инерции до $1—2 \cdot 10^{-8}$ сек. Для проверки работы осциллографа в области очень низких частот (качество передачи «столика» П-импульса) был построен генератор П-импульсов с очень малой частотой. В целом горизонтальная частотная характеристика простирается от ~ 5 Hz до ~ 10 MHz при $k = 500$ и до 3 MHz при $k = 1000$. Предельная частота, еще пропускаемая усилителями осциллографа, составляет около 14 MHz. Окончательная «доводк-

ка» усилителей осуществляется подстройкой корректирующих индуктивностей магнетитами.

Мы позволили себе остановиться при описании осциллографа на некоторых, казалось бы, мелких, деталях, потому что они, как показал опыт, являются решающими для достижения успеха в целом.

III. Механический модулятор света

Механический модулятор света, построенный нами для одного из вариантов ультратауметра, позволяет модулировать свет любого спектрального состава, в пределах пропускания кварцевых линз. Применение зеркальной оптики расширяет этот интервал еще более и устраняет хроматизм прибора. В основе модулятора лежит, как и в старой конструкции тауметра, вращающийся диск с выступами, «перерубающими» пучок света в месте его максимального сужения. В конструкции модулятора мы использовали оригинальный прием для сокращения длительности фронта [22], который мы здесь опишем.

Пусть мы имеем прямоугольную щель $Щ_1$, освещенную сфокусированным на нее источником света $И$ (рис. 16, *а*). Объектив $О$ (кварцевая параболическая линза) изображает эту щель в уменьшенном виде $Щ_2$ в плоскости диска $Д$, снабженного выступами. Диск, вращаясь, «перерубает» краем выступа пучок света. Ясно, что чем больше окружная скорость диска и чем больше уменьшение, даваемое объективом $О$, тем короче фронт П-импульса света, создаваемого модулятором. Предел скорости вращения диска кладется механико-конструктивными соображениями (в конечном счете, центробежным разрывом диска). Предел уменьшения изображения $Щ_2$ кладется необходимостью иметь от модулятора достаточное количество света (в конечном счете это зависит от апертуры объектива $О$).

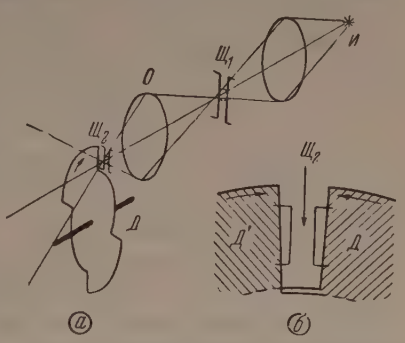


Рис. 16. Схема механического модулятора света

Допустим, что мы практически достигли каждого из этих пределов. Тогда фронт П-импульса света можно было бы укоротить еще в два раза, если бы щель $Щ_2$ «перерубалась» не только диском $Д$, но одновременно и вторым диском $Д'$, вращающимся навстречу диску $Д$ (рис. 16, *б*) с точно такой же скоростью. Края выступов обоих дисков должны при этом встречаться точно в середине щели. Совершенно очевидно, что такая синхронизация вращающихся с громадной скоростью двух дисков практически неосуществима, если учесть потребные точности. Однако эту трудность можно легко обойти, если второй диск, движущийся навстречу первому, осуществить в виде перевернутого изображения первого диска в вогнутом зеркале. Тогда оптическая схема модулятора приобретает вид, изображенный на рис. 17, *а*.

Вогнутое сферическое зеркало $З_1$, в центре которого находится щель $Щ_2$ (уменьшенное объективом $О$ изображение щели $Щ_1$), возвращает пучок света обратно, создавая действительное перевернутое изображение $Щ_3$ щели $Щ_2$ того же размера. Зеркало это немного повернуто вокруг горизонтальной оси, так что $Щ_3$ не совпадает с $Щ_2$, а располагается выше или ниже на одной вертикальной оси с $Щ_2$. Возвращенный пучок света проходит сквозь $О$ в обратном направлении, ниже или выше щели $Щ_1$, где он перехватывается маленьким зеркальцем $З_2$ и направляется для возбуждения люминофора. Кварцевая пластинка $З_3$ отводит несколько процентов общего потока света в ФЭУ, осуществляющий развертку.

Поскольку все, что находится в плоскости изображений $Щ_2$ и $Щ_3$ изображается зеркалом $З_1$ в этой же плоскости в перевернутом виде с сохранением масштаба, то и край диска $Д$ будет иметь своего оптического «двойника», движущегося навстречу ему и встречающегося с ним в середине изображений $Щ_2$ и $Щ_3$. Таким образом, возвращенный пучок света будет полностью «перерублен», когда «реальный» диск $Д$ закроет $Щ_3$ лишь наполовину, и время фронта П-импульса будет сокращено вдвое (рис. 17, *б*).

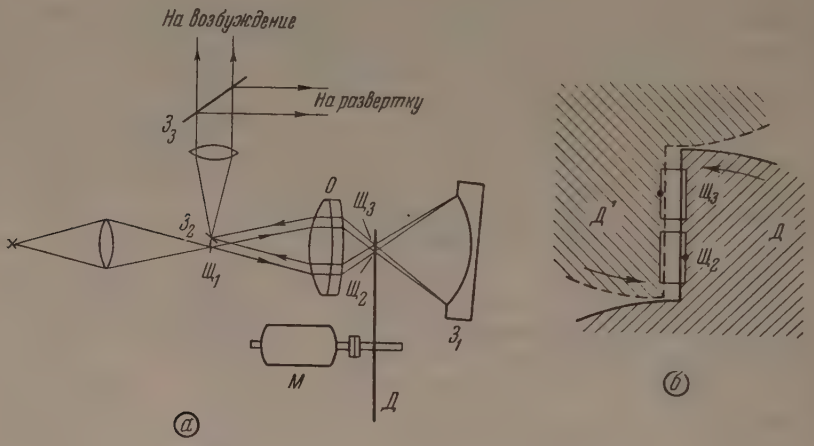


Рис. 17. Оптическая схема модулятора

Если ширина щели $Щ_1$ составляет 1 мм, $Щ_2$ — 0,1 мм, диаметр $Д = 20$ см, скорость вращения $Д$ — 12 000 об/мин, то время фронта составляет $8 \cdot 10^{-7}$ сек. Описанный выше прием оптического удвоения крутизны фронта дает тогда время фронта $4 \cdot 10^{-7}$ сек.

Учитывая специфические свойства метода тауметра (см. введение), мы можем рассчитывать на возможность измерять гораздо более короткие времена. Действительно, как мы убедились, вариант светосильного модулятора с удвоением, в котором $Щ_2 \sim 0{,}5$ мм и в котором время фронта составляло $\sim 2 \cdot 10^{-6}$ сек (расчетная крутизна фронта была подтверждена измерениями по методу электрического дифференцирования [21]), позволял еще замечать инерцию в $5 \cdot 10^{-8}$ сек. Таким образом, практический предел возможностей ультратауметра с механическим модулятором света и использованием метода удвоения составляет около 10^{-8} сек. К сожалению, достижение этого предела покупается ценой потери количества света.

Применение кварцевой и зеркальной оптики позволяет использовать описанный модулятор для получения прямоугольных импульсов света в широкой спектральной области. Однако наличие хроматизма в кварцевой линзе $О$ приводит к необходимости фокусировать изображение щели $Щ_1$ на плоскость диска для каждой рабочей длины волны в отдельности. Это неудобство устранимо применением чистозеркального светосильного объектива.

Результаты измерений, сделанных при помощи описанной методики изложены в [23].

IV. Другие варианты ультратауметра

Нами осуществлены, кроме описанного ультратауметра с механическим модулятором света, два других ультратауметра, отличающихся только характером используемых модуляторов.

1. Ультратауметр с электрооптическим модулятором света (ячейка Керра). Этот прибор предназначен для мо-

куляции света только в видимой части спектра. Он с успехом использован для изучения кинетики инфракрасного свечения закиси меди; его модулятор описан в другом месте [24, 25].

2. Ультратауметр для изучения кинетики катодолюминесценции. В этом приборе используются несколько типов генераторов электрических прямоугольных импульсов (в частности, генератор на 100 kHz, описанный выше), управляющих катодным пучком, возбуждающим изучаемый катодолюминофор. Прибор позволяет измерять времена релаксации катодолюминесценции до 10^{-7} сек. Измерения, сделанные при помощи этого ультратауметра, будут опубликованы в дальнейшем.

Цитированная литература

1. Толстой Н. А., Феофилов П. П., ДАН СССР, **58**, 389 (1947).
2. Толстой Н. А., Феофилов П. П., ЖЭТФ, **19**, 421 (1949).
3. Толстой Н. А., Феофилов П. П., УФН, **41**, 44 (1950).
4. Толстой Н. А., Феофилов П. П., Изв. АН СССР, Сер. физич., **13**, 211 (1949).
5. Толстой Н. А., Феофилов П. П., ДАН СССР, **59**, 235 (1948).
6. Архангельская В. А., Бонч-Бруевич А. М., Толстой Н. А. и Феофилов П. П., ДАН СССР, **64**, 187 (1949).
7. Гуревич Д. Б., Толстой Н. А., Феофилов П. П., ДАН СССР, **66**, 365 (1949).
8. Толстой Н. А., Феофилов П. П., ДАН СССР, **68**, 285 (1949).
9. Гуревич Д. Б., Толстой Н. А., Феофилов П. П., ЖЭТФ, **20**, 769 (1950); **20**, 1039 (1950).
10. Гуревич Д. Б., Толстой Н. А., Феофилов П. П., ДАН СССР, **71**, 29 (1950).
11. Архангельская В. А., Бонч-Бруевич А. М., Толстой Н. А., Феофилов П. П., ЖЭТФ, **21**, 290 (1951); **21**, 297 (1951).
12. Толстой Н. А., Феофилов П. П., Изв. АН СССР, Серия физич., **16**, 59 (1951).
13. Архангельская В. А., Бонч-Бруевич А. М., Толстой Н. А., Изв. АН СССР, Серия физич., **15**, 695 (1951).
14. Толстой Н. А., Феофилов П. П., ДАН СССР, **85**, 551 (1952).
15. Толстой Н. А., Коломиец В. Т., Голикова О. Н., Центер М. Я., ЖЭТФ, **30**, 575 (1956).
16. Тумерман Л. А., УФН, **33**, 218 (1947).
17. Галанин М. Д., Труды ФИАН, **5**, 341 (1950).
18. Бонч-Бруевич А. М., Изв. АН СССР, Серия физич., **20**, *5*, 591 (1956).
19. Толстой Н. А., Труды сессии ГОИ, посвящ. памяти С. И. Вавилова, стр. 171.—1953.
20. Рывкин С. М., Изв. АН СССР, Серия физич., **15**, 721 (1951).
21. Толстой Н. А., Изв. АН СССР, Серия физич., **15**, 712 (1951).
22. Толстой Н. А., ДАН СССР **102**, 935 (1955).
23. Толстой Н. А. Трофимова А. К., Ткачук А. М., Ткачук Н. Н., Изв. АН СССР, Серия физич., **20**, 583 (1956).
24. Толстой Н. А., Ткачук Н. Н., ДАН СССР, **95**, 65 (1954).
25. Толстой Н. А., Ткачук Н. Н., Преображенский Р. К., Оптика и спектроскопия, **2**, 116 (1957).

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДУ Н. А. ТОЛСТОГО, А. М. ТКАЧУК и Н. Н. ТКАЧУКА

Вопрос.— Укажите возможность применения вашего ультратауметра для измерения катодолюминофоров. Сравните с существующими приборами.

Н. А. Толстой.— Для измерения катодолюминофоров использована часть ультратауметра, а именно — широкополосный осциллограф, у которого модулятор света заменен модулятором электрических прямоугольных импульсов. Таких модуляторов было построено два — один на 40 Hz, другой на 100 kHz.

При помощи ультратауметра в работе, проведенной Архангельской, Петошиной, Ткачуком и мной, удалось измерить некоторые катодолюминофоры со временем релаксации $2 \cdot 10^{-7}$ сек. Диапазон в сторону длинных времен практически ограничивается только мельканием картинки на осциллографе или же низкочастотной границей полосы пропускания осциллографа (около 3 Hz).

Что же касается сравнения с существующими приборами, то мне неизвестны приборы, которые бы с такой точностью измеряли время релаксации 10^{-7} сек. За границей делаются такие измерения, однако мне кажется, что в этом интервале их приборы работают значительно менее точно.

В. Л. ЛЕВШИН, Е. И. ПАНАСЮК и Л. А. ПАХОМЫЧЕВА

СВЕТЯЩИЕСЯ СОСТАВЫ ПОСТОЯННОГО ДЕЙСТВИЯ С ИСКУССТВЕННО-РАДИОАКТИВНЫМИ β-ИЗОТОПАМИ

Во многих приборах применяются светящиеся шкалы, нанесенные при помощи светящихся составов постоянного действия. Светосоставы постоянного действия используются также для изготовления указателей и надписей в затемненных помещениях и в качестве аварийных светознаков.

Применяемые в настоящее время составы постоянного действия представляют собой фосфо́ры на основе сернистого цинка, возбуждаемые α-лучами введенного в фосфо́р естественного радиоактивного препарата — солей радия или смеси радиотория с мезоторием. α-Частицы этих препаратов обладают большой энергией и малой глубиной проникновения, вследствие чего на своем коротком пути внутри кристаллофосфо́ра они, помимо возбуждения центров свечения, производят сильное разрушение решетки кристалла, последнее приводит к уменьшению яркости свечения фосфо́ра; поэтому, несмотря на то, что период радиоактивного распада α-излучателей, активирующих светосоставы, может быть очень велик, практически вследствие разрушения решетки кристаллофосфо́ра срок службы светосоставов с активаторами α-излучателями не превышает двух-трех лет. Разрушение протекает тем быстрее, чем больше вводится α-излучателя, поэтому введение значительных количеств α-препаратов невозможно; это обстоятельство, в свою очередь, резко ограничивает возможность повышения яркости составов.

Начальная яркость применяемых на практике составов постоянного действия марки «З» составляет ~0,2 asb. Для большинства практических целей такие малые яркости совершенно недостаточны, требуются яркости, в несколько раз бо́льшие. Желательно также иметь составы не только зеленые, но и другого цвета свечения. Однако составы голубого, оранжевого, а тем более красного цвета не изготовлялись вследствие их малой яркости, обусловленной малой чувствительностью человеческого глаза к синим и красным лучам и невозможностью введения большого количества α-активатора. Одновременно крайне важно существенно удлинить срок службы светосоставов, что несовместимо с требованием большой яркости составов.

Эти задачи, невыполнимые при помощи активаторов — α-излучателей, оказываются разрешимыми при применении β-излучателей.

В Физическом институте им. П. Н. Лебедева Академии наук СССР, начиная с 1950 г., велась разработка светящихся составов постоянного действия, активированных различными радиоактивными изотопами*. Нами использовались многие искусственные радиоактивные изотопы, как длительно-, так и короткоживущие, изотопы, хорошо разделенные, и изотопы, содержащие значительное количество радиоактивных примесей.

Из числа искусственных радиоактивных изотопов для целей активации наиболее пригодны изотопы, дающие только β-излучение и обладающие большой длительностью жизни. Следует избегать применения для светосоставов постоянного действия изотопов, дающих, кроме β-, также и γ-излучение, защита от которого затруднительна.

После длительного обследования ряда фосфо́ров было установлено, что при β-возбуждении наибольшую яркость имеет ZnS-Cu-фосфо́р, который используется в качестве основания и при активации α-излучателями.

Опытами, описанными ниже, было показано, что β-излучатели, вводившиеся в сернистый цинк в количествах, достаточных для получения составов, более ярких, чем марка «З», практически не разрушают его.

---

* В последнее время в зарубежной литературе появилось несколько заметок о применении фосфо́ров, активированных β-изотопами [1].

При активации ZnS-Cu-фосфо́ра чистым изотопом, не имеющим других радиоактивных примесей, яркость полученного светосостава постоянного действия уменьшается с той же скоростью, с какой уменьшается содержание изотопа в данном светосоставе вследствие радиоактивного распада. Примерами таких светосоставов могут служить фосфо́ры, активированные изотопом вольфрама W^{185} или цезия Cs^{137}.

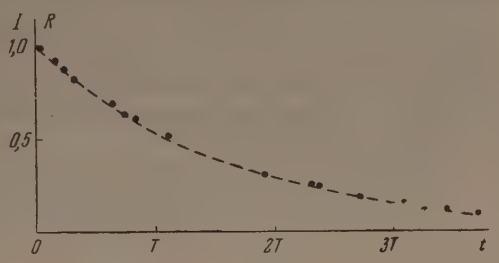


Рис. 1. Изменение со временем яркости светосостава, активированного W^{185},—точки; радиоактивный распад W^{185}— пунктирная кривая

Вольфрам W^{185} является β-излучателем с периодом полураспада $T=73{,}2$ дня и максимальной энергией β-частиц $E_\beta = 0{,}43$ MeV. На рис. 1 приведены результаты измерений яркости светосоставов с W^{185}. Измеренные в разное время яркости изображены точками. Пунктирная кривая дает ход радиоактивного распада W^{185}. Совпадение наблюденных точек с теоретической кривой распада указывает на пропорциональность яркости светосостава количеству оставшегося в нем изотопа W^{185}.

На рис. 2 приводятся данные о яркости фосфо́ров, активированных цезием Cs^{137}, показывающие хорошее постоянство яркости фосфо́ров на протяжении около двух лет. Этот изотоп может быть получен очень чистым

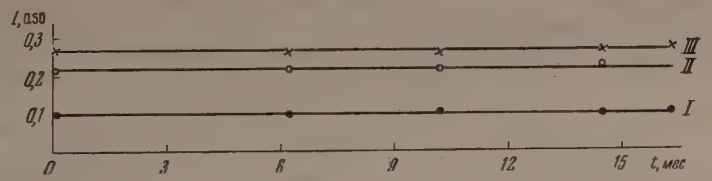


Рис. 2. Изменение со временем яркости свечения светосостава постоянного действия, активированного Cs^{137}, для трех образцов — *I—III*

[обладает большим периодом полураспада (T = 33 года). Однако при распаде он, кроме β-излучения (E_{β_1} =0,521 MeV (95%) и E_{β_2} 1,2 MeV (5%)), дает также γ-излучение ($E_\gamma = 0{,}666$ MeV). Наличие γ-излучения препятствует широкому применению Cs^{137} для активации светосоставов и он может быть рекомендован лишь в случае необходимости создания светосоставов постоянного действия с особенно высокой стабильностью.

Для широкого применения мы рекомендуем стабильные светосоставы, активированные изотопом стронция Sr^{90} (T = 19,9 лет; $E_{\beta_1} = 0{,}61$ MeV и $E_{\beta_2} = 2{,}3$ MeV — дочернего Y^{90}). К сожалению, мы не имели в своем распоряжении достаточно чистого изотопа Sr^{90}, свободного от других радиоактивных примесей, особенно от короткоживущего изотопа стронция Sr^{89} (T = 54,5 дня, $E_\beta = 1{,}5$ MeV). Поэтому отсутствие «порчи» ZnS-Cu-фосфо́ра при введении в него Sr^{90} было установлено путем доказательства изменяемости в течение длительного времени отношений яркости образцов серии составов постоянного действия, сильно различавшихся между собой концентрацией активирующего изотопа Sr^{90}. При существовании разрушающего действия β-излучения на люминофор порча состава с большой концентрацией Sr^{90} должна бы идти быстрее, чем у составов с малой его концентрацией. Вследствие этого отношения яркостей светосоставов с различным содержанием Sr^{90} должно было бы измениться со временем. Этого, однако, не наблюдалось, что видно из следующих опытов.

Была приготовлена серия из пяти образцов (I — V), количество Sr^{90} в которых изменялось примерно в 10 раз: от 0,5 mCu для образца I до

6 mCu для образца *V*. Определялись относительные яркости всех образцов в единицах яркости самого слабого из них. На рис. 3 точками изображены начальные относительные яркости этих образцов, крестиками — относительные яркости, измеренные 8 месяцев спустя. Отношение яркостей осталось таким же, каким оно было сразу после изготовления светосоставов (вследствие распада других, более короткоживущих, радиоактивных примесей, имевшихся в Sr^{90}, яркость всех образцов уменьшилась за это время примерно на 15%).

Отсутствие порчи сернистого цинка было подтверждено также опытами по облучению экранов ZnS-Cu-фосфо́ра β-источниками (~5 mCu). При

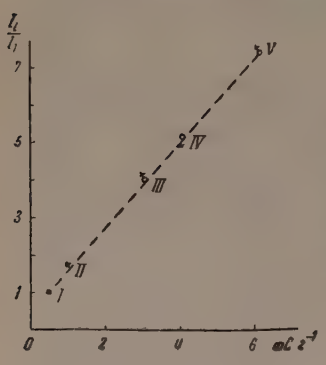


Рис. 3

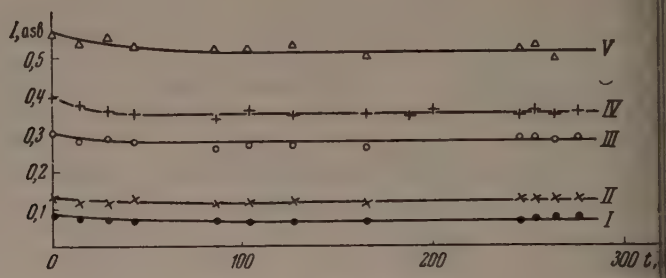


Рис. 4

Рис. 3. Независимость стабильности отношения яркостей образцов светосоставов от количества Sr^{90} в фосфо́ре. По оси абсцисс — активность фосфо́ра, по оси ординат — отношения яркостей образцов *I*—*V* к яркости образца *I*. Точки — начальные относительные яркости образцов *I*—*V*, крестики — относительные яркости, измеренные 8 месяцев спустя

Рис. 4. Изменение со временем яркости свечения серии образцов светосоставов *I*—*V*, активированных различным количеством Sr^{90}

облучении очень сильным источником Sr^{90} (100 mCu) наблюдается небольшое потемнение фосфо́ра, исчезающее через некоторое время после прекращения облучения.

Ход изменения яркости описанной выше серии светосоставов, активированных Sr^{90}, дан на рис. 4. В данном случае изотоп Sr^{90} содержал значительную примесь изотопа Sr^{89}, чем и объясняется некоторый спад яркости свечения, более заметный в течение первых 50 дней, после чего до 300 дней яркость фосфо́ров почти не изменялась.

На рис. 5 сравнивается изменение яркости образца *IV* этой серии светосоставов, активированных Sr^{90}, светосостава, активированного смесью изотопов с бо́льшим содержанием Sr^{90}, имевшего такую же начальную яркость (0,4 asb), и светосостава марки «З», активированного α-препаратом и имевшего начальную яркость 0,25 asb. В то время как за 300 дней яркость фосфо́ра марки «З» упала в два раза, яркость фосфо́ра, активированного Sr^{90}, упала лишь на 12—15 %, причем это падение яркости относится к первым дням существования фосфо́ра, когда происходил распад короткоживущей примеси (Sr^{89}). При применении технических, плохо очищенных изотопов стабильность фосфо́ров несколько ниже (рис. 5).

Все приведенные опыты указывают на то, что практически β-излучение не производит разрушения сернистого цинка. Это позволяет вводить β-излучатель в больших количествах, что, в свою очередь, открывает возможность получения: 1) светящихся составов постоянного действия большой яркости и 2) светосоставов различного цвета свечения.

Действительно, введя значительные количества Sr^{90}, удалось получить светосоставы с очень большой яркостью. В лабораторных условиях нами были получены светосоставы, с яркостью до 3 asb при толщине слоя состава 1 мм. Необходимо отметить, что зависимость яркости светящегося

лоя от его толщины для светосоставов с β-излучателями иная, чем в случае α-излучателей, так как глубина проникновения β-частиц значительно больше, чем у α-частиц.

На рис. 6 представлена зависимость яркости свечения от толщины слоя состава, активированного Sr^{90}, с двумя разными концентрациями Sr^{90} (1 и 2), а также светосостава с α-излучателем марки «З». Для марки «З» максимальная яркость практически достигается уже при толщине слоя

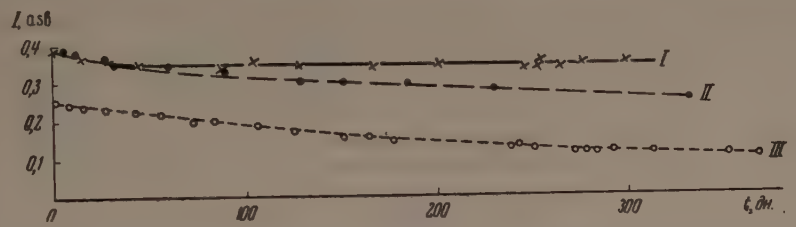


Рис. 5. Сравнение изменения яркости со временем трех образцов: *I*—светосостав, активированный Sr^{90}, *II*—Sr^{90} с бо́льшим количеством короткоживущих изотопов, *III* — светосостав марки «З» (с α-излучателем)

порядка 1 мм. В случае светосостава, активированного Sr^{90}, максимальная яркость еще не достигается и при 2—2,5 мм толщины слоя. Проникательная способность β-частиц зависит от их энергии, поэтому оптимальная толщина слоя должна подбираться для каждого изотопа отдельно.

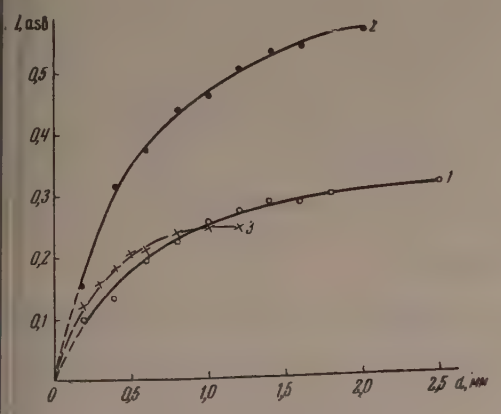


Рис. 6

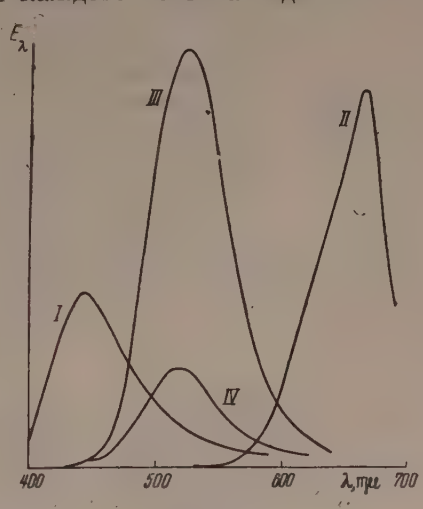


Рис. 7

Рис. 6. Зависимость яркости свечения от толщины слоя светосостава: *1* и *2* — светосоставы, активированные разным количеством β-излучателя, *3* — светосостав с α-излучателем (марка «З»

Рис. 7. Спектральное распределение свечения светосоставов, активированных Sr^{90}: *I* — ZnS-Ag, *II* — ZnSCdS-Cu, *III* — ZnS-Cu. Для сравнения приводится светосостав *IV* марки «З»]

Путем увеличения содержания β-излучателя и увеличения толщины слоя при помощи новых фосфоров легко осуществить покрытия, яркость которых в 5, 10 и более раз превосходит яркость покрытий из составов марки «З».

Высокие яркости свечения новых составов открывают возможность их применения для решения новых задач. Ранее составы постоянного действия приготовлялись только зеленого цвета на основе ZnS-Cu-фосфоров. Применение β-излучателей, вводимых в составы в большом количестве, позволило получить цветные люминофоры достаточной яр-

кости, что крайне важно (например, для дифференцированной сигнализации). На рис. 7 дано спектральное распределение свечения некоторых светосоставов постоянного действия, активированных Sr^{90}: кривая *I* — ZnS-Ag-фосфо́р с голубым свечением ($\lambda_{max} \approx 450$ mμ), кривая *II* — ZnS-CdS-Cu-фосфо́р ($\lambda_{max} \approx 660$ mμ), *III* — ZnS-Cu-состав ($\lambda_{max} \approx 520$ mμ), дающий в данном случае свечение с яркостью 0,8 asb, и *IV* — обычный светосостав марки «З» (α-возбуждение, яркость ~0,2 asb). Для определения яркости отдельных образцов энергетические кривые рис. 7 должны быть помножены на кривую чувствительности глаза, что приведет к менее благоприятным соотношениям для яркостей красных и синих фосфо́ров по отношению к яркостям зеленых фосфо́ров; однако яркость красных и синих фосфо́ров все же достаточна для практических целей.

Следует отметить, что яркость составов с β-излучателями несколько зависит от температуры. При быстром повышении температуры составов от +20 до +70° их яркость возрастает на 10—15%; соответствующие изменения происходят и при охлаждении фосфо́ров.

β-Излучение отличается от α-излучения большей проникательной способностью, поэтому применение β-излучателей требует более сильной защиты; новые люминофоры должны покрываться толстыми пластинками из органического или силикатного стекла. Однако не все сорта силикатных стекол годны для защитных покрытий, так как большинство стекол под влиянием β-излучения темнеет. Поэтому нами были опробованы различные сорта стекол, представленные лабораторией стекла МЭЛЗ. На рис. 8 показано изменение спектральной пропускаемости стекол под действием β-облучения источником из Sr^{90} активностью в 100 mCu в течение 16 час. Верхние кривые — пропускаемость до β-облучения, нижние — после облучения. При добавке CeO_2 в количестве 1,0 % (рис. 8,*б*), как видно из кривых, потемнение стекла отсутствует. При облучении β-источником «свинцового стекла» (рис. 8, *г*) (стекло содержит 30 % PbO) потеря пропускаемости несколько меньше, чем для бессвинцового стекла, не содержащего CeO_2. Таким образом, стекла с добавкой двуокиси церия в количестве ~1 % могут быть рекомендованы для защитных покрытий изделий из светосоставов с β-излучателями в тех случаях, когда по условиям эксплуатации нельзя использовать органическое стекло, которое почти не изменяет прозрачности даже при длительном воздействии β-излучения.

Выводы

1. Для получения светосоставов постоянного действия рекомендуется изотоп Sr^{90} и в отдельных случаях — Cs^{137}.

2. Светящиеся составы, активированные Sr^{90}, в зависимости от условий эксплуатации могут обладать сроком службы порядка 10 лет и более.

3. Максимальная яркость зеленых светосоставов со Sr^{90} может превосходить яркость применяемых в настоящее время составов в 10 раз и больше.

4. Получены светосоставы различного цвета свечения, дающие яркости, достаточные для практического применения.

5. В качестве защитных покрытий рекомендуется органическое стекло и силикатные стекла с добавкой двуокиси церия порядка 1 %.

При развитии производства изотопов новые светосоставы будут значительно дешевле, чем прежние.

Новые качества светосоставов с β-излучателями породили новые их применения. Благодаря высокой яркости и длительному сроку службы новые фосфо́ры пригодны для производства различных светознаков — указателей. Например, в качестве указателей и ориентиров они с успехом могут использоваться в угольных шахтах и для многих других аналогичных применений. Использование светосоставов в готовых изделиях особенно целесообразно, так как в этом случае легко предусмотреть соответ-

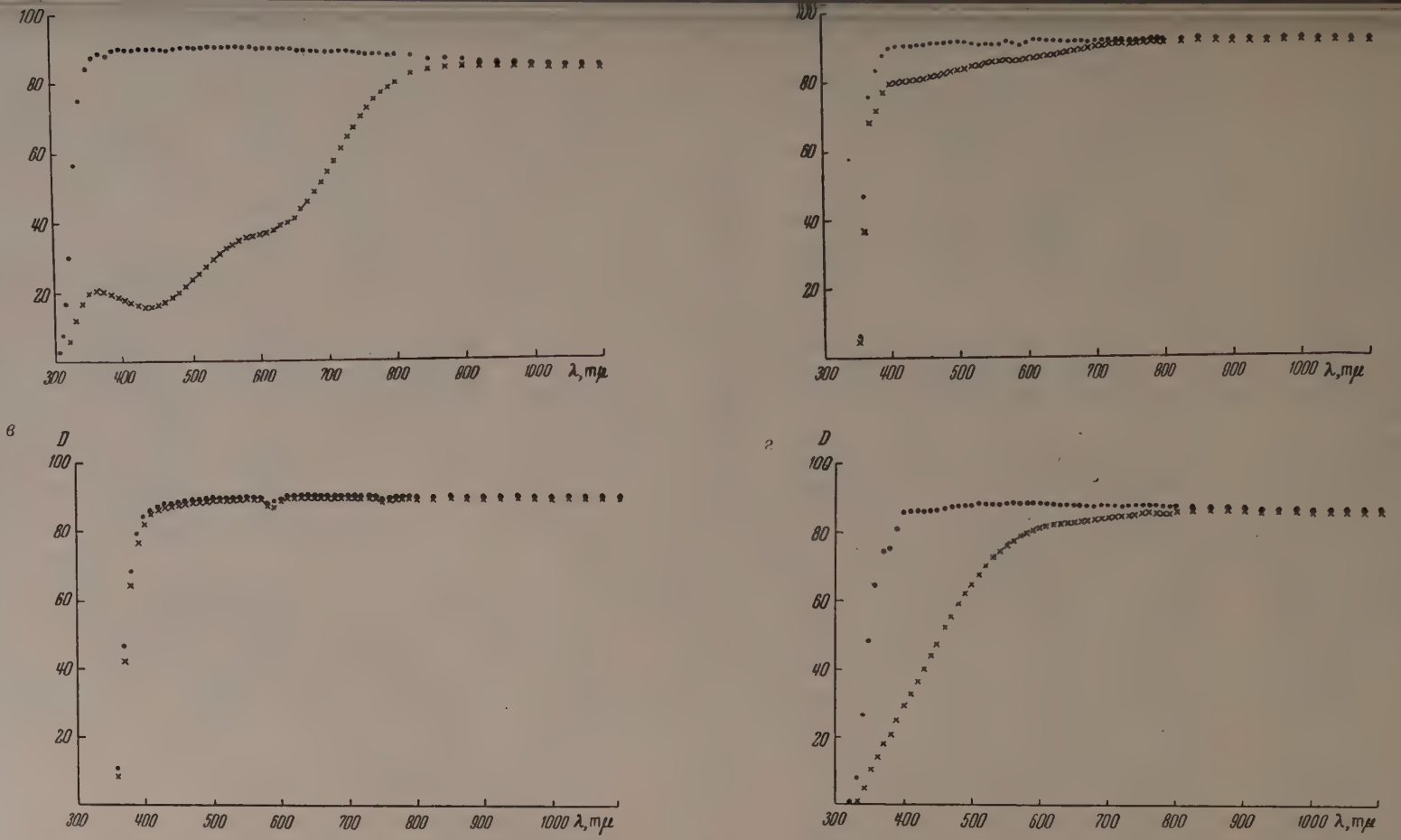


Рис. 8. Спектральная пропускаемость D в процентах для различных образцов силикатных стекол до (точки) и после (крестики) β-облучения: *а* — электровакуумное (многобариевое) стекло без добавки CeO_2, *б* — с добавкой 0,5% CeO_2, *в* — 1,0% CeO_2, *г* — свинцовое стекло (30% PbO) без CeO_2

ствующую защиту от радиоактивного излучения. Вследствие своей стабильности светосоставы могут служить также хорошим источником сравнения при измерении малых яркостей, что очень важно для фотометрии и, в частности, для астрономических измерений.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Энергетические ядерные реакторы и использование продуктов деления. Сборник статей, стр. 125.—ИЛ, М., 1955.

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДУ В. Л. ЛЕВШИНА, Е. И. ПАНАСЮК и Л. А. ПАХОМЫЧЕВОЙ

В. В. Антонов-Романовский.— Скажите, пожалуйста, каков размер кристалликов в этих фосфо́рах? Обычный — несколько микрон?

В. Л. Левшин.— Я думаю, порядка 10 μ.

В. В. Антонов-Романовский.— Нельзя ли повысить яркость этих фосфо́ров, применяя более крупные кристаллики, чтобы уменьшить рассеяние?

В. Л. Левшин.— Я думаю, что это возможно. Возможны и другие дополнительные приемы, которые могут еще повысить яркость данных фосфо́ров.

Вопрос.— За границей, кроме люминофоров с Sr^{90}, опубликованы патенты на люминофоры с тритием. Укажите, пожалуйста, на возможности получения таких люминофоров.

В. Л. Левшин. — Патент есть, но фосфо́ры приготовлять затруднительно, потому что это очень вредное вещество, и потом такая активация нерентабельна, по крайней мере на данном этапе вследствие высокой стоимости трития.

Вопрос.— Какова, сравнительно с маркой «З», вредность для человеческого организма фосфо́ров с β-излучателем?

В. Л. Левшин.— От β-излучения защититься труднее, чем от α-излучения. Но само по себе β-излучение не столь вредно, так как оно сильнее проникает через ткани и действие его менее локализовано. Но и с этими фосфо́рами нужно быть крайне осторожными; для производства таких люминофоров должны использоваться специально оборудованные помещения.

Вопрос.— Какова реальность промышленного выпуска новых фосфо́ров? Когда их можно начать применять в производстве?

В. Л. Левшин.— Это зависит от того, с какой скоростью промышленность будет отвечать на запросы заказчиков, так как промышленность теперь имеет все нужное, чтобы производить данные люминофоры.

Т. Б. Щекина. — Работы ФИАН по созданию новых светосоставов очень интересны, так как последние имеют бо́льшую яркость, бо́льший срок службы и меньшую стоимость. Считаю необходимым в рекомендациях Конференции записать необходимость быстрейшего серийного освоения их Министерством химической промышленности, а во избежание радиоактивного заражения выпускать также кассеты для светящихся знаков на тех же заводах, где будет производиться светосостав.

Потребителям необходимо унифицировать знаки.

В заключение передаю благодарность проф. Левшину и сотрудникам ФИАН Панасюк и Пахомычевой за быстрое и оперативное решение вопроса по созданию комплекта светящихся знаков с новыми светосоставами для испытания.

Л. Я. Марковский.— В ФИАНе проведена под руководством В. Л. Левшина очень интересная работа по созданию новых люминофоров постоянного действия. Действительно, разработаны цветосоставы, по яркости свечения во много раз превосходящие светосоставы марки «З» и с различным цветом излучения. Светосоставы с применением Sr^{90} отличаются также большой стабильностью яркости, которая может сохраняться в течение многих лет. Безусловно, эти свойства найдут себе применение во многих специальных устройствах.

Однако пока нельзя говорить о широком применении их в народном хозяйстве. Дело в том, что, судя по литературным данным, светосоставы на основе β-излучателей обладают активностью, во много раз превышающей активность светосоставов с применением препаратов радия. Это делает их небезопасными при использовании, особенно если учесть специфическую вредность Sr^{90}. Поэтому широкое применение таких светосоставов не может быть разрешено до разработки соответствующими медицинскими органами методов безопасного использования новых марок светосоставов на основе Sr^{90}.

В. Л. Левшин. — Я думаю, что можно присоединиться к предложению тов. Щекиной, а также принять предложение тов. Марковского о разработке правил приготовления и эксплуатации новых составов. Но, мне кажется, это срочно должны сделать Министерство здравоохранения и Министерство химической промышленности, в частности, было бы очень важно, чтобы этим занялся сам тов. Марковский.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

XXI, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

Д. А. ШКЛОВЕР и Р. С. ИОФФЕ

МЕТОДЫ И ПРИБОРЫ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Проведение исследовательских работ в области люминесценции и выпуск различных изделий, использующих люминесценцию (люминесцентные лампы, электронно-лучевые трубки, электронно-оптические преобразователи и пр.), потребовали разрешения вопроса об измерении оптических характеристик люминесценции. К числу таких характеристик в первую очередь относятся: яркость, светоотдача, цвет и спектральный состав излучения.

Специфические особенности излучения люминесценции — разнообразие спектров и цвета излучения и малая его интенсивность, а также необходимость в массовом контроле выпускаемой продукции не позволяют использовать при измерениях обычную фотометрическую аппаратуру и требуют разработки специальных методов измерений и измерительных приборов.

Ниже описываются некоторые приборы для измерения излучения люминесценции, разработанные во ВНИСИ. Эти приборы используют современные фотоэлектрические методы измерений, которые обеспечивают необходимую точность, воспроизводимость и скорость определения оптических характеристик излучения люминесценции.

Для получения фотоэлектрическим методом данных о яркости и цветности излучения, соответствующих визуальной оценке, необходимо иметь [illegible] и приемника излучения с кривыми спектральной чувствительности, подобными кривым удельных компонент стандартного наблюдателя МКО[1].

С целью облегчения подбора корригирующих светофильтров для воспроизведения требуемых спектральных кривых в фотоэлектрических колориметрах ВНИСИ используются трансформированные кривые удельных компонент, приведенные на рис. 1.

В качестве приемников излучения применяются селеновые фотоэлементы и фотоэлектронные умножители с висмуто-цезиевым катодом, снабженные специально рассчитанными комбинациями корригирующих стеклянных светофильтров. Для измерения яркости, светоотдачи и цветности люминофоров для люминесцентных ламп и катодолюминофоров в ряде научно-исследовательских институтов и заводских лабораторий нашли применение универсальные фотоэлектрические колориметры ВНИСИ типа УФК-1 и УФК-2. При измерении катодолюминофоров и экранов электронно-лучевых трубок колориметрическая головка прибора устанавливается непосредственно перед измеряемым объектом и по трем значениям фототоков, отсчитываемым по гальванометру, по номограмме определяются цвет и яркость излучения.

Для измерения излучения фотолюминофоров к колориметру УФК может быть изготовлен специальный осветитель [2] (рис. 2), состоящий из трех бактерицидных ламп, которые дают резонансное излучение $\lambda = 2537$ Å. Отделение излучения люминесценции от видимого света лампы производится разностным методом, с применением светофильтра, поглощающего резонансное излучение. Градуировка колориметра производится по эталонной лампе накаливания, прилагаемой к прибору.

10*

Развитие производства люминесцентных ламп потребовало разработ специального колориметра для контроля излучения люминесцентн ламп в соответствии с принятыми допусками [3]. В таком колориметр высокая точность должна сочетаться с максимальной простотой и ск ростью измерений. Общ вид созданной с этой цел установки приведен на рис. В камере люминесцентны ламп помещена карусель, которой устанавливаются о новременно шесть включе ных люминесцентных лам из них одна измеряется, а пя находятся в стадии разгор ния. Излучение измеряемо лампы воспринимается кол риметрической головкой, с стоящей из трех селеновы фотоэлементов с коррегиру щими светофильтрами. Кол риметрическая головка уста новлена в специальной свето непроницаемой камере, в ко торой помещается так ж эталонная лампа накалива ния, используемая для гра дуировки прибора. Измер ния цвета ведутся компенса ционным нулевым методом причем результаты измерений получаются непосредственно в виде точк на цветовом графике отсчетного устройства, где также нанесены допуск по цветности для различных типов ламп. Сила света ламп отсчитывается по отдельной шкале; скорость измерений — 30 ламп в час. Точность опре деления относительных компонент цвета составляет 0,005. Сила свет определяется с точностью 2—3 %.

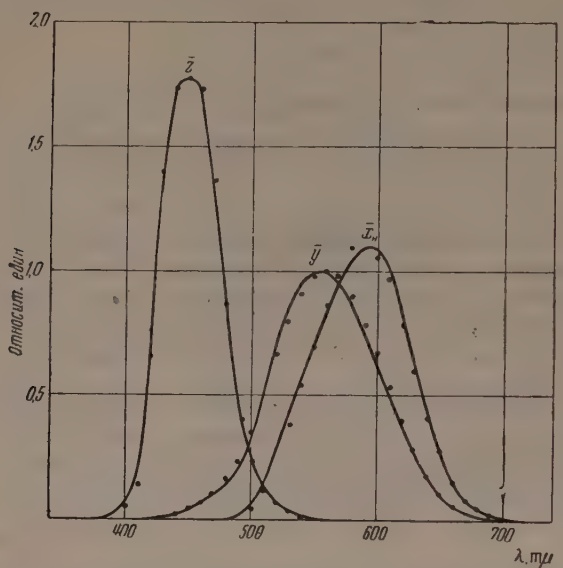


Рис. 1. Кривые спектральной чувствительности приемников колориметра: сплошной линией обозначены требуемые значения чувствительности; точками—фактические данные с Bi-S-катодом

Рис. 2. Колориметр УФК-1 с осветителем для измерения излучения фотолюминофоров

В ряде случаев практики измерения люминесценции возникает необ ходимость контроля цвета излучения малых поверхностей низкой яркости. Сюда относятся исследования распределения цвета и яркости по экрану электронно-лучевой трубки, контроль цветопередачи в цветном телеви дении, измерение цвета и яркости светосоставов постоянного действия

пр. Для таких измерений чувствительность описанных выше колориметров оказывается недостаточной.

В связи с этим, особенно для решения задач, связанных с созданием стемы цветного телевидения, ВНИСИ был разработан и в текущем году пускается малой серией новый прибор — телевизионный колориметр па ТК-1.

Как известно, основная трудность построения фотоэлектрического лориметра состоит в осуществлении трех приемников излучения с кри-ыми спектральной чувствительности, подобными ривым удельных компонент стандартного наблюдателя МКО. До последнего времени эта задача ыла решена лишь для селеновых фотоэлементов. днако селеновые фотоэлементы мало чувствительны, не допускают усиления фототоков и поэтому не могут быть использованы для построения ысокочувствительных риборов. Выпускаемые ромышленностью фотоэлементы и фотоумножители с кислородно-цезиевым и висмуто-цезиевым отокатодами не подходят ля использования в фотоэлектрической колориметрии вследствие неблагоприятной формы кривых пектральной чувствительности.

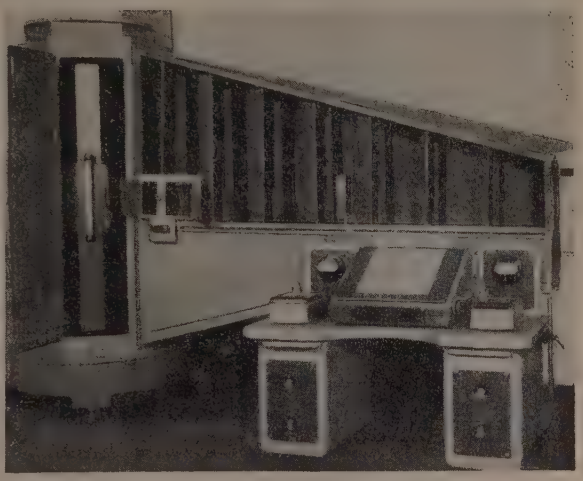


Рис. 3. Установка для контроля излучения люминесцентных ламп

За последнее время в НИИ МРТП и ВЭИ разработан новый висмуто-езиевый фотокатод, который по своим характеристикам пригоден для рименения в высокочувствительных светоизмерительных приборах. колориметре ТК-1 в качестве приемника излучения используется фотоэлектронный умножитель ВЭИ ФЭУ-13 с висмуто-цезиевым катодом. ривые спектральной чувствительности этого фотокатода охватывают ю видимую часть спектра и имеют максимум в области 500—520 mμ.

Разработанная система коррегировки спектральной чувствительности исмуто-цезиевого фотокатода дает возможность, используя комбинации текляных светофильтров соответствующих толщин, получить три риемника с кривыми спектральной чувствительности, близкими к требуемым кривым $\bar{x}_и$, $\bar{y}$ и $\bar{z}$. Наличие приемника с кривой спектральной увствительности, соответствующей кривой видности $\bar{y}$, позволяет использовать колориметр ТК-1 также в качестве яркомера.

Оптическая схема прибора построена таким образом, чтобы обеспечить озможность выделения и визирования отдельных участков измеряемой оверхности. При помощи двухлинзовой оптической системы измеряемое злучение собирается на поверхности фотоумножителя, создавая на нем авномерно освещенный круг определенного размера. В связи с тем что увствительность фотокатода по поверхности не одинакова, постоянство свещаемого участка фотокатода является необходимым условием.

Для визирования измеряемого объекта используется призма полного нутреннего отражения, вводимая в световой пучок. Через окуляр наблюдатель видит изображение измеряемого объекта на матированной грани ризмы. Перед призмой установлена ирисовая диафрагма, предназначенная для выделения отдельных участков измеряемой поверхности.

Максимальный размер поверхности, которая может измеряться колориметром, составляет 50×50 мм, минимальный — 5×5 мм.

Рис. 4. Телевизионный колориметр ТК-1

Питание фотоэлектронного умножителя осуществляется в приборе от высоковольтного электронного стабилизатора, обеспечивающего постоянство напряжения с точностью 0,1 %. На выходе фотоумножителя имеется один каскад усиления фототоков, что создает широкий диапазон изменения чувствительности колориметра и позволяет пользоваться на выходе фотоумножителя стрелочным прибором. Чувствительность колориметра ТК-1 составляет 100 μA asb^{-1} и может уменьшаться в 1000 раз.

На рис. 4 представлен внешний вид колориметра ТК-1. Колориметр состоит из двух основных блоков — колориметрической головки, в которой заключена светоприемная часть прибора, и передвижного контрольного поста, на котором установлены питающие устройства и электроизмерительные приборы. Конструктивное выполнение колориметра допускает также использование колориметрической головки в комплекте с блоком питания фотоумножителя отдельно от прибора. Это позволяет использовать фотоумножитель, например, для спектральных измерений.

При помощи описанных выше методов и приборов во ВНИСИ, а также на ряде заводов и в научно-исследовательских институтах проводятся измерения излучения люминесценции, которые имеют своей целью массовый контроль выпускаемой продукции, разработку допусков на выпускаемые изделия, решение различных технологических задач, а также контроль качества телевизионных изображений.

Всесоюзный научно-исследовательский
светотехнический институт

Цитированная литература

1. Шкловер Д. А., Изв. АН СССР, Серия физич., 13, 271 (1949).
2. Сидельковский Ю. П., Светотехника, 5 (1956).
3. Иоффе Р. С., Шкловер Д. А., Светотехника, 2 (1955).

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДУ Д. А. ШКЛОВЕРА и Р. С. ИОФФЕ

Вопрос.— Есть ли промышленные приборы для измерения яркости светящихся масс (в абсолютных единицах), нанесенных на детали?

Д. А. Шкловер.— Единственный прибор, который для этого может быть пригоден, это телевизионный колориметр, о котором я говорил. Таких колориметров мы сделали 6 штук для различных организаций, но промышленного выпуска пока еще нет.

Ф. М. Пекерман.— Какая величина щели в последнем приспособлении для фотоэлектрической регистрации?

Д. А. Шкловер. Щель порядка нескольких десятых миллиметра; выходная щель такая же. Прибор с очень большой дисперсией и с большой чувствительностью. Я не говорил об электрической схеме осциллографа; там имеется модуляция света с частотой 1000 Hz и усилитель с большим коэффициентом усиления. Это позволяет измерять очень малые интенсивности люминесценции.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

З. М. СВЕРДЛОВ

АППАРАТУРА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КРИСТАЛЛОФОСФОРОВ

Широкое развитие методов люминесцентного анализа в различных областях науки и промышленности требует выпуска аппаратуры, позволяющей проведение исследований свойств люминесценции жидких и твердых тел. Отсутствие до последнего времени серийного выпуска простой аппаратуры для качественного определения люминесценции, для измерения интенсивности люминесценции и для исследования спектров люминесценции тормозило внедрение метода люминесцентного анализа в широкую практику.

Особенно остро ощущалось отсутствие серийного выпуска приборов для люминесцентных исследований в геологических организациях. Многие природные минералы представляют собой кристаллофосфо́ры, исследование люминесценции которых может дать в руки геолога ценные данные о генезисе этих минералов, что дает важные предпосылки для поисков месторождений полезных ископаемых.

Поэтому разработка и серийный выпуск аппаратуры для исследования люминесценции, начиная с 1950 г., усиленно ведется в системе Министерства геологии и охраны недр Всесоюзным научно-исследовательским геологическим институтом (ВСЕГЕИ) совместно с заводом «Геологоразведка».

Разработанная люминесцентная аппаратура базируется на экспериментальных и теоретических исследованиях люминесценции жидких и твердых тел, выполненных академиком С. И. Вавиловым и его школой.

В основу описанных ниже люминесцентных приборов положены опытные и экспериментальные образцы люминесцентной аппаратуры, разработка которой велась, начиная с 1936 г., в лаборатории С. И. Вавилова в Государственном оптическом институте [1—4].

В результате совместной работы лаборатории люминесцентного анализа ВСЕГЕИ и завода «Геологоразведка» в настоящее время освоены серийно следующие приборы.

А. Приборы для качественного исследования люминесценции

1. Люминесцентная аналитическая лампа ЛЮМ-1.
2. Люминесцентный минералоскоп ЛЮМ-2.
3. Полевой люминоскоп «Полюс».
4. Универсальный полевой люминоскоп ПЛС-53.
5. Полевой ураноскоп ПЛС-55.

Б. Приборы для количественного исследования люминесценции

6. Люминесцентный колориметр ЛЮКС-1.
7. Люминесцентный фотометр ЛЮФ-51.
8. Полевой люминесцентный фотометр ЛФС-54.
9. Фотоэлектрический абсорбциометр ФАС-1.

В. Прибор для исследования спектров люминесценции минералов

10. Люминесцентный микроспектрометр ЛМС-1.

А. Приборы для качественного исследования люминесценции

1. Люминесцентная аналитическая лампа ЛЮМ-1

Люминесцентная аналитическая лампа ЛЮМ-1 (рис. 1) — прибор, дающий длинноволновые ультрафиолетовые лучи $\lambda = 366$ mμ, возбуждающие люминесценцию многих природных объектов, как органических, так и неорганических.

ЛЮМ-1 применяется: в геологии для определения и исследования битумов, нефтей и многих минералов; в биологии — для определения содержания витаминов; в сельском хозяйстве — для определения всхожести семян и качества овощей; в машиностроении — для обнаружения волосных трещин в металлических деталях; в медицине — для диагностики кожных и других болезней, и т. д.

Источником ультрафиолетовых лучей в приборе служит ртутно-кварцевая лампа ПРК-4. Для поглощения видимых лучей, излучаемых лампой ПРК-4, применяется ультрафиолетовый светофильтр УФС-3.

Рис. 1. Люминесцентная аналитическая лампа ЛЮМ-1

Лампа включается в сеть переменного тока напряжением 127 и 220 V через питающее устройство, состоящее из дросселя и конденсатора. Мощность, потребляемая ЛЮМ-1, равна 220±8 W при силе тока 3,75 А. Люминесцентная аналитическая лампа ЛЮМ-1 может служить в качестве ультрафиолетового осветителя для люминесцентного микроскопа. При этом в качестве микроскопа для наблюдения люминесценции микрообъектов может быть использован любой биологический или петрографический микроскоп со стеклянной оптикой.

2. Люминесцентный минералоскоп ЛЮМ-2

Люминесцентный минералоскоп ЛЮМ-2 (рис. 2) предназначается для возбуждения люминесценции минералов (шеелит, повеллит, виллемит, урановые минералы и др.) под действием коротковолновых ультрафиолетовых лучей $\lambda = 253{,}7$ mμ.

Источником ультрафиолетовых лучей в приборе служит ртутно-кварцевая лампа ПРК-4, работающая в режиме тлеющего разряда. При этом режиме работы лампы получается ультрафиолетовое излучение, богатое коротковолновыми ультрафиолетовыми лучами. Энергия резонансной линии ртути $\lambda = 253{,}7$ mμ составляет около 90 % общего излучения. Питание лампы производится от автомобильной бобины, вмонтированной в кожух прибора. На первичную обмотку бобины подается напряжение

7 V от понижающего трансформатора, питаемого от сети переменного ка (127/220 V). Для поглощения видимого излучения лампы ПРК-4 ужит светофильтр УФС-1. При толщине 2 мм этот светофильтр пропу-ает область резонансной линии ртути ($\lambda = 253{,}7$ mμ) приблизительно 50 %.

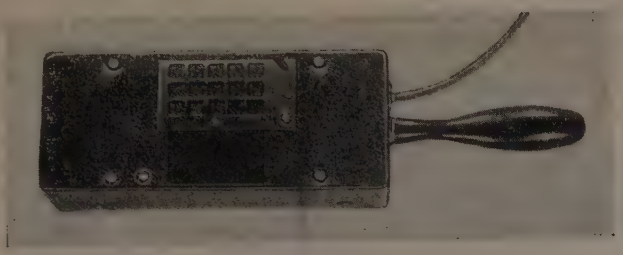


Рис. 2. Люминесцентный минералоскоп ЛЮМ-2

Прибор ЛЮМ-2 пригоден для массового люминесцентного анализа ми-ералов. Особенно важное значение имеет этот прибор для люминесцент-ого анализа шлихов под бинокулярной лупой. Присутствующие в шлихах ерна шеелита, циркона, виллемита и других люминесцирующих минера-ов могут быть легко обнаружены и отделены от нелюминесцирующей ракции.

3. Полевой люминоскоп «Полюс»

Полевой люминоскоп «Полюс» (рис. 3) предназначается для качествен-ого определения люминесцирующих минералов (шеелит, повеллит, цир-кон, урановые минералы и др.) под действием коротко-волновых ультрафиолетовых лучей $\lambda = 253{,}7$ mμ в полевых условиях.

Источником ультрафиоле-товых лучей в приборе слу-жит ртутно-кварцевая лампа ПРК-4, которая помещается в фокусе параболического алюминиевого отражателя. На лампу подается высокое напряжение (~10 000 V) от автомобильной бобины, кото-рая питается от батареи ще-лочных аккумуляторов в 6 V. Для поглощения видимого излучения лампы ПРК-4 слу-жит светофильтр УФС-1.

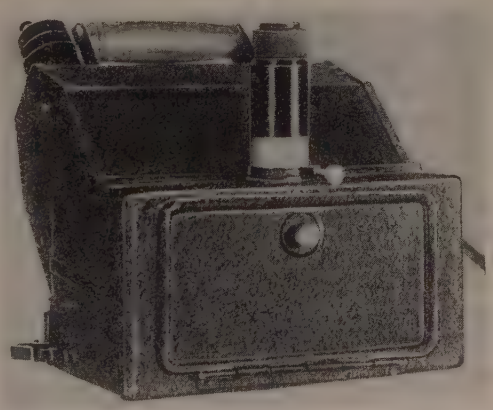


Рис. 3. Полевой люминоскоп «Полюс»

Для наблюдения и определения люминесцирующих урановых минера-лов, обладающих характерными полосатыми спектрами люминесценции, прибор «Полюс» снабжен спектроскопом прямого зрения. Прибор «По-люс» пригоден для наблюдения люминесцирующих минералов в подзем-ных выработках и на поверхности земли в ночных условиях.

4. Универсальный полевой люминоскоп ПЛС-53

Универсальный полевой люминоскоп ПЛС-53 (рис. 4) предназначается для качественного определения люминесцирующих минералов, возбуж-даемых ультрафиолетовыми лучами $\lambda \approx 360$ mμ и видимыми лучами $\lambda \approx 400$—460 mμ.

Для возбуждения люминесценции в качестве источника ультрафиолетовых лучей $\lambda \approx 360$ mμ используется солнце, а в качестве источника видимых лучей $\lambda \approx 400—460$ mμ—лампочка карманного фонаря МН-13, питаемая от батарейки 4,6 V. Под действием видимых синих лучей люминесцируют главным образом урановые минералы.

В качестве светофильтра, пропускающего ультрафиолетовые и синие лучи, используется пластинка из синего стекла ФС-1.

Наблюдение люминесцирующего минерала производится через окуляр. Для поглощения видимых лучей, пропускаемых светофильтром ФС-1,

Рис. 4. Универсальный полевой люминоскоп ПЛС-53

служат два дополнительных светофильтра, из которых СЗС-14, поглощающий красные лучи, помещается перед испытуемым объектом, а ЖС-16, поглощающий фиолетовые лучи, помещается в окуляре перед глазом наблюдателя.

Использование в приборе ПЛС-53 для исследования люминесценции трех светофильтров ФС-1, СЗС-14 и ЖС-16 дает возможность проводить наблюдение как сильно, так и слабо люминесцирующих минералов при полном отсутствии в свете люминесценции примеси рассеянного видимого света. Для наблюдения люминесценции испытуемый объект прижимается к основанию прибора.

5. Полевой ураноскоп ПЛС-55 (Опытный образец)

Полевой ураноскоп ПЛС-55 (рис. 5) предназначается для качественного определения люминесцирующих урановых минералов в подземных выработках и на поверхности земли в ночных условиях.

В качестве источника для возбуждения люминесценции урановых минералов используется помещенная в фокусе параболического рефлектора или параболической линзы лампочка карманного фонаря МН-13, питаемая от батарейки 4,6 V.

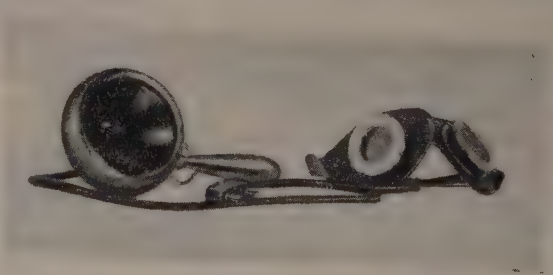


Рис. 5. Полевой ураноскоп ПЛС-55

В качестве светофильтра, пропускающего синие лучи $\lambda \approx 400—460$ mμ, возбуждающие люминесценцию урановых минералов, и поглощающего остальные видимые лучи, используется синий светофильтр марки ФС-1. Наблюдение люминесценции производится через очки, в которые вставлены желтые светофильтры марки ЖС-16. Светофильтр ЖС-16 поглощает синие лучи, рассеиваемые испытуемым объектом, и пропускает желто-зеленую люминесценцию урановых минералов.

Б. Приборы для количественного исследования люминесценции

6. Люминесцентный колориметр ЛЮКС-1

Люминесцентный колориметр ЛЮКС-1 (рис. 6) предназначается для количественного определения содержания люминесцирующих веществ в растворах.

Источником ультрафиолетовых лучей в приборе служит ртутно-кварцевая лампа ПРК-4, помещенная в кожух прибора и работающая в режиме дугового разряда. Поглощение видимых лучей, излучаемых лампой, производится при помощи светофильтра УФС-3. При помощи увиолевого коллектора ультрафиолетовые лучи (λ=366 mμ) концентрируются на пробирках, содержащих люминесцирующие растворы. Одна из этих пробирок содержит испытуемый раствор, а вторая — эталонный раствор.

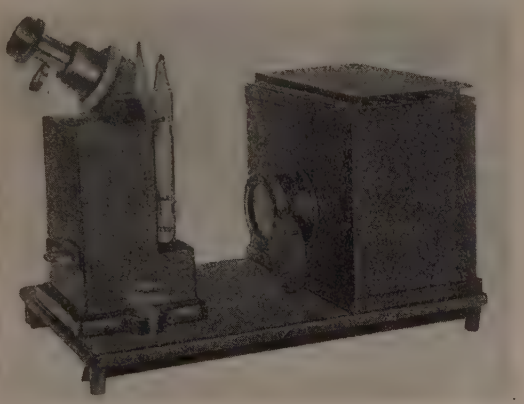


Рис. 6. Люминесцентный колориметр ЛЮКС-1

Наблюдение люминесценции растворов производится через дно пробирок под прямым углом к направлению ультрафиолетовых лучей, возбуждающих люминесценцию. Дно пробирок при помощи прямоугольных призм, объективов, ромбоидальных призм и окуляра изображается в выходном зрачке прибора. Глаз наблюдателя, помещенный у выходного зрачка, видит в поле зрения прибора окружность, разделенную пополам линией соприкосновения ромбоидальных призм. Одна половина поля зрения освещается испытуемым раствором, а вторая — эталонным раствором. Уравнивание яркости полей прибора производится при помощи трех поляроидов, один из которых снабжен лимбом и нониусом и может вращаться вокруг своей оси. Угол поворота поляроида, при котором уравниваются яркости полей прибора, отсчитывается на лимбе. Градуировка прибора производится по эталонным растворам, содержащим люминесцирующие вещества известной концентрации.

В приборе предусмотрена возможность применения в качестве эталона твердой люминесцирующей пластинки, обладающей цветом люминесценции, близким к цвету люминесценции испытуемого раствора. Применение люминесцирующей пластинки вместо эталонных растворов, которые часто портятся вследствие фотохимических реакций, позволяет производить на люминесцентном колориметре массовые количественные определения содержания люминесцирующих веществ в растворах при сохранении постоянной градуировки прибора.

Прибор ЛЮКС-1 может найти себе широкое применение в практике геологических исследований, при поисках и разведке нефти и газа, для количественного определения содержания битумов в растворах, экстрагированных из горных пород и т. п.

7. Люминесцентный фотометр ЛЮФ-51

Люминесцентный фотометр ЛЮФ-51 (рис. 7) предназначается для количественного определения содержания урана в перлах фтористого натрия в стационарных условиях путем измерения интенсивности люминесценции перлов методом визуальной фотометрии.

Источником ультрафиолетовых лучей в приборе служит ртутно-кварцевая лампа ПРК-4, питаемая через дроссель от электрической сети 127/220 V. Поглощение видимых лучей, излучаемых лампой, производится при помощи светофильтра УФС-3.

При помощи коллектора и зеркал ультрафиолетовые лучи, пропускаемые светофильтром УФС-3, концентрируются на наблюдаемых в приборе люминесцирующих перлах, одним из коих является испытуемый перл, а вторым — перл сравнения. Испытуемый перл и перл сравнения изображаются при помощи объективов, ромбоидальных призм и окуляра в выходном зрачке прибора. Равносторонняя треугольная призма служит для отклонения направления оптической оси прибора на 60°. Глаз наблюдателя, помещенный у выходного зрачка, видит через окуляр окружность, разделенную линией пополам. Одна половина окружности освещается испытуемым перлом, а другая — перлом сравнения. Уравнивание яркости полей фотометра производится при помощи трех поляроидов, один из которых может вращаться вокруг своей оси. Угол поворота поляроида, при котором уравниваются яркости полей фотометра и исчезает граница раздела между ними, отсчитывается при помощи лупы по шкале лимба. Градуировка прибора производится при помощи стандартных перлов, содержащих дозированное количество урана.

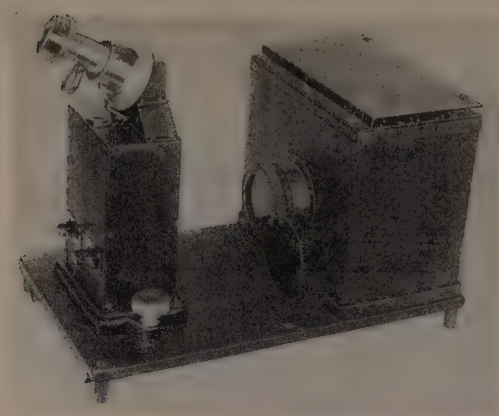


Рис. 7. Люминесцентный фотометр ЛЮФ-51

Чувствительность количественного определения содержания урана в перлах фтористого натрия, получаемая на приборе ЛЮФ-51, составляет $5 \cdot 10^{-10}$ г урана в перле весом в 5 мг. Точность определения $\sim\pm 20$ %.

8. Полевой люминесцентный фотометр ЛФС-54

Полевой люминесцентный фотометр ЛФС-54 (рис. 8) предназначается для количественного определения содержания урана в перлах фтористого натрия в лабораторных и полевых условиях путем измерения интенсивности люминесценции перлов методом визуальной фотометрии.

В качестве источника ультрафиолетовых лучей для возбуждения свечения перлов фтористого натрия применяется съемная малогабаритная ультрафиолетовая лампочка марки УФО-4А. Лампочка питается от источника постоян-

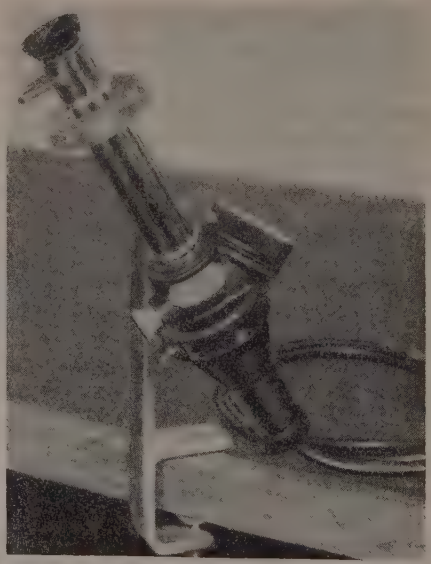


Рис. 8. Полевой люминесцентный фотометр ЛФС-54

ного тона напряжением в 24 V. Сила тока в лампочке—0,35 А. Лампочка может питаться как от аккумуляторной батареи, так и от сети напряжения 127/220 V через понижающий трансформатор и выпрямитель. В приборе предусмотрена возможность освещения перлов как падающим, так и проходящим светом. Освещение перлов при помощи лампочки УФО-4А производится снизу на просвет, а освещение перлов при помощи солнца производится сверху.

В качестве светофильтра, пропускающего длинноволновые ультрафиолетовые лучи $\lambda=366$ mμ и поглощающего видимые лучи, в приборе ЛФС-54 применяется светофильтр УФС-3. Ультрафиолетовые лучи, пропускаемые светофильтром УФС-3, освещают наблюдаемые в приборе люминесцирующие перлы, одним из коих является испытуемый перл, который помещен в гнездо, находящееся в подвижной обойме, снабженной ласточкиным хвостом, а другим — перл сравнения.

Испытуемый перл и перл сравнения изображаются при помощи объектива, бипризмы и окуляра в выходном зрачке прибора. Глаз наблюдателя, помещенный у выходного зрачка, видит через окуляр окружность, разделенную пополам. Одна половина окружности освещается испытуемым перлом, а другая — перлом сравнения. Уравнивание яркости полей фотометра производится при помощи трех поляроидов, один из которых, являющийся анализатором, может вращаться вокруг оси. Угол поворота поляроида-анализатора отсчитывается при помощи лупы на лимбе с нониусом. Градуировка прибора производится при помощи стандартных перлов, содержащих дозированное количество урана. Чувствительность количественного определения содержания урана в перлах фтористого натрия, получаемая на приборе ЛФС-54, составляет $5\cdot10^{-10}$г урана в перле весом в 5 мг. Точность определения $\pm$20 %.

9. Фотоэлектрический абсорбциометр ФАС-1

Фотоэлектрический абсорбциометр ФАС-1 (рис. 9) предназначается для количественного определения методом объективной фотометрии

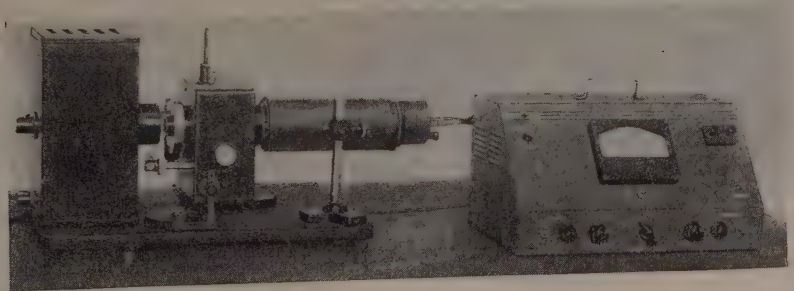


Рис. 9. Фотоэлектрический абсорбциометр ФАС-1

содержания ионов металлов в растворах по люминесценции и по поглощению в ультрафиолетовой и видимой области спектра и для количественного определения по люминесценции содержания урана в перлах фтористого натрия. Интенсивность люминесценции и степень поглощения растворов изменяются при помощи фотоумножителя ФЭУ-19, снабженного соответствующими стабилизатором, усилителем и выпрямителем тока.

В качестве источника ультрафиолетовых лучей в приборе используется лампочка УФО-4А, снабженная светофильтрами УФС-1 и УФС-3, пропускающими соответствующие коротковолновую ($\lambda\approx250$ mμ) и длинноволновую ($\lambda=366$ mμ) области ультрафиолетового спектра.

Ультрафиолетовые лучи падают на две, поочередно вводимые в пучок ультрафиолетовых лучей, кюветы с растворами. В одну кювету наливается

растворитель, во вторую — испытуемый раствор. Прибор предварительно градуируется по стандартным растворам. Свет, прошедший через раствор или растворитель, падает на люминесцирующий экран, изготовленный из силикатного стекла, содержащего в качестве примесей соли урана. Свет люминесценции уранового стекла падает на фоточувствительный фотоумножитель ФЭУ-19.

Прибор ФАС-1 позволяет производить количественное определение содержания в растворах урана, молибдена, тантала, ниобия, титана и других элементов. К прибору ФАС-1 предусмотрена приставка для количественного определения содержания урана в перлах фтористого натрия.

В. Прибор для исследования спектров люминесценции минералов

10. Люминесцентный микроспектрометр ЛМС-1 (Опытный образец)

Люминесцентный микроспектрометр ЛМС-1 (рис. 10) предназначается для качественного определения по спектрам люминесценции микроскопических зерен люминесцирующих минералов путем сравнения спектров люминесценции испытуемых минералов со спектрами люминесценции эталонов.

В качестве источника ультрафиолетовых лучей используется осветитель, состоящий из ртутно-кварцевой лампы ПРК-4, коллектора и фильтра УФС-3. Прибор снабжен двумя зеркалами. При помощи одного зеркала ультрафиолетовые лучи направляются через конденсор на эталонный образец, а вторым зеркалом через конденсор освещается испытуемый микрообъект.

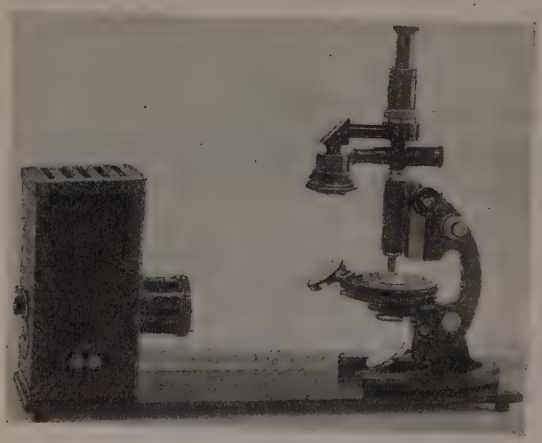


Рис. 10. Люминесцентный микроспектрометр ЛМС-1

Оптическая система дает изображение люминесцирующего эталона и изображение люминесцирующего микрообъекта на линии раздела кубика Люммера. Половина гипотенузы одной из составляющих призм кубика Люммера посеребрена.

Цилиндрическая линза вместе с объективом изображает линию раздела кубика Люммера на бесконечность. Глаз наблюдателя, помещенный у выходного зрачка спектроскопа прямого зрения, видит в поле зрения спектроскопа друг над другом два спектра, между которыми видна тонкая линия раздела. Верхний спектр принадлежит эталону, нижний — микрообъекту.

Если испытуемый микрокристаллик имеет минералогический состав, аналогичный эталону, то наблюдаемое в поле зрения микроспектрометра количество полос в спектрах люминесценции и их расположение по спектру будет одинаковым. Если минералогический состав испытуемого микрокристаллика и эталона различны, то это также может быть легко установлено по наблюдаемым спектрам люминесценции.

Прибор ЛМС-1 может найти применение в минералогических лабораториях при изучении урановых и других минералов.

Все перечисленные приборы нашли себе применение в различных

учных и промышленных организациях для исследования люминесцен-
и как макроскопических, так и микроскопических люминесцирующих
ектов. Эти приборы применяются в геологии при качественных и коли-
твенных исследованиях минералов и руд.

сесоюзный научно-исследовательский
геологический институт

Цитированная литература

Брумберг Е. М. и Свердлов З. М., Изв. АН СССР, Серия физич., **4** 75 (1940).
Мелков В. Г. и Свердлов З. М., ДАН СССР, **31**, *4* (1941).
Брумберг Е. М., Свердлов З. М., Тимофеева Т. В., Изв. АН СССР, Серия физич., **13**, 242 (1948).
Свердлов З. М., Разведка недр, *3*, 33 (1952).

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДУ З. М. СВЕРДЛОВА

К. В. Таганцев.— Освоен ли промышленностью фотоэлектрический абсорб-
ометр?

З. М. Свердлов.— Завод «Геологоразведка» должен в этом году выпустить
образца заводского оформления, в будущем году предполагается серийный вы-
ск. Министерство геологии на первом этапе, пока потребность была сравнительно
большой, изъявило согласие удовлетворить запросы организаций и других мини-
рств в этой аппаратуре, в дальнейшем, видимо, эти приборы придется осваивать
заводах Министерства приборостроения.

К. В. Таганцев.— Какова ориентировочная стоимость абсорбциометра?

З. М. Свердлов.— Думаю, что в пределах 5000 рублей на первых этапах.

Вопрос. — Почему не применить универсальный фотометр для исследования
минесценции?

З. М. Свердлов.— Фотометр типа Пульфриха обладает одним существенным не-
статком, который Вам, наверное, хорошо известен: в этом приборе применяется ко-
чий глаз, в связи с чем для измерения интенсивности требуется очень строгая фик-
ция глаза. Точность, которую дает прибор, недостаточна, особенно у неопытных
блюдателей. Кроме того, фотометр Пульфриха не так доступен. Мы разрабатываем
остые и доступные приборы для широкого применения.

Вопрос.— Какие имеются перспективы применения люминесцентного метода
я исследования шлифов? Как относятся ультрафиолетовые лучи к оптике микро-
юпа: линзам, николям и поляризатору, а также к разрезам минералов?

З. М. Свердлов.— Что касается применения люминесцентного микроскопа
я исследования шлифов, то здесь ограничения связаны с техникой, применяемой
я изготовления шлифов. Сама оптика микроскопа прозрачна для длинноволновых
льтрафиолетовых лучей, но шлифы необходимо готовить на нелюминесцирующих
леивающих веществах. Канадский бальзам, который обычно применяется, люми-
сцирует.

Что касается применения коротковолновых ультрафиолетовых лучей для иссле-
вания минералов, то поляризационный микроскоп в существующем виде для дан-
й цели непригоден, потому что он не пропускает коротких длин волн; необходима
циальная приставка к поляризационному микроскопу, которая будет способство-
ть его применению в дальнейшем.

Вопрос.— Если использовать шлифы не на канадском бальзаме, а в иммерсии?

З. М. Свердлов.— Иммерсионные препараты шлифов могут исследоваться
длинноволновых ультрафиолетовых лучах. В настоящее время электротехническая
омышленность по нашей просьбе освоила производство одного источника ультра-
иолетовых лучей, так называемую лампочку СВДШ-100. Это очень маленький и очень
ркий точечный источник, дающий как длинноволновые, так и коротковолновые ульт-
афиолетовые лучи, в том числе и резонансную линию ртути (как известно, лампа
ВДШ-250 не дает резонансной линии ртути, потому что там происходит самообраще-
ие этой линии). В ближайшее время при помощи этого источника мы предполагаем
делать приставку, которая позволит вести исследования люминесценции как в длин-
волновых, так и в коротковолновых ультрафиолетовых лучах.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 195

Н. В. ГОРБАЧЕВ

ПРИБОРЫ ДЛЯ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ СВЕТЯЩИХСЯ КРАСОК И МАТЕРИАЛОВ

Для различных работ со светящимися красками и люминесцирующими материалами, а также для целей люминесцентной дефектоскопии и анализа в последние годы во Всесоюзном научно-исследовательском светотехническом институте (ВНИСИ) были разработаны и выпущены небольшими сериями новые конструкции приборов для ультрафиолетового облучения с ртутно-кварцевыми лампами и люминесцентными лампами специального типа *.

Общий вид прибора, выпущенного под маркой ПУФ-2 ВНИСИ, рассчитанного на применение ртутно-кварцевой лампы типа ПРК-2, мощностью 375 W, приведен на рис. 1. Прибор имеет металлический корпус диаметром 155 и длиной 400 мм, черное увиолевое стекло марки УФС-3 цилиндрической формы и штатив. У прибору прилагается дроссель для включения последовательно с лампой в электрическую сеть напряжением 220 V. В конструкции прибора предусматриваются устранение посторонней засветки и естественная вентиляция. Размер выходного отверстия прибора регулируется в широких пределах при помощи подвижной металлической шторки. Кожух с лампой может быть установлен на штативе в горизонтальном или в вертикальном положениях. Вес прибора с лампой составляет 2,5 кг, вес штатива — 5 кг и вес дросселя 6,25 кг.

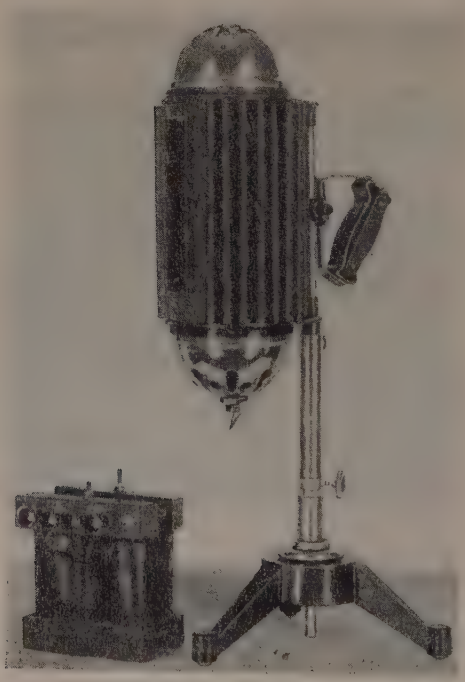


Рис. 1. Прибор ультрафиолетового облучения ПУФ-2 ВНИСИ с лампой ПРК-2 и дросселем

Прибор ПУФ-2 на расстоянии 1 м создает облученность 100÷÷120 $\mu W\ см^{-2}$, вызывающую яркость свечения, например кристаллофосфо́ра марки ФК-112, равную 510 asb. Прибор хорошо выдерживает продолжительное непрерывное горение в различных уловиях эксплуатации и применяется при выполнении светящихся эскизов достаточно больших размеров.

В тех случаях, когда требуется меньшая облученность ультрафиолетом, например при люминесцентной дефектоскопии и анализе, выполнении све-

* В разработке приборов принимали участие конструкторы П. С. Евдокишкин, Л. А. Боголюбов и Н. Д. Федотов.

ящихся эскизов небольших размеров и т. п., целесообразно применение приборов с люминесцентными лампами мощностью 15 W, в которых нанесен люминофор марки Л-33, излучающий достаточно большое количество ультрафиолета [1]. Применение люминесцентных ламп, вместо мощных ртутно-кварцевых, значительно уменьшает потребляемую мощность, снижает температуру нагрева и существенно облегчает их эксплуатацию, обеспечивая, например, повторное зажигание ламп без охлаждения.

Для Академии наук СССР во ВНИСИ были разработаны две новые конструкции таких приборов — настольного и подвесного типов.

Настольный прибор типа ПУФ-5 ВНИСИ (рис. 2) содержит три люминесцентных лампы обычных размеров с люминофором Л-33 мощностью по 15 W, напряжением 127 V. Прибор имеет высоту 430 мм, длину корпуса с лампами — 485 мм и основание размером 240×200 мм при высоте 70 мм. Вес прибора составляет 9,5 кг.

Рис. 2. Прибор ультрафиолетового облучения ПУФ-5 ВНИСИ настольного типа с тремя люминесцентными лампами 15 W

Стартеры, дроссели и один общий для всех трех ламп кнопочный выключатель помещены внутри литого силуминового корпуса основания. При помощи шарниров корпус с лампами можно поднимать и опускать, а также изменять угол его наклона на 90°. Прибор имеет диффузный отражатель, выходное отверстие размером 385×140 мм и снабжен плоским фильтром из черного увиолевого стекла марки УФС-3.

Интенсивность ультрафиолетового облучения на расстоянии 300 мм от прибора составляет 220 μW см$^{-2}$. При этом равномерность облучения ($E_{min} : E_{max}$) на площади размером 500×600 мм не выходит за пределы 1 : 3.

Прибор подвесного типа имеет корпус с тремя люминесцентными лампами мощностью по 15 W, черным увиолевым стеклом и отражатель (подобно прибору ПУФ-5 настольного типа) и дополнительно три стартера. Дроссели прибора размещены внутри потолочной розетки, которая может быть установлена и на стене при помощи специальных стенных кронштейнов с сохранением требуемого расстояния от облучаемой поверхности. Конструкция прибора подвесного типа приведена на рис. 3.

Для некоторых работ со светящимися составами и люминесцентного анализа в экспедиционных условиях был разработан портативный прибор ультрафиолетового облучения типа ПУФ-7 ВНИСИ с применением люминесцентной лампы специального типа УФО-4А [2]. Прибор этого типа рассчитан на питание постоянным током напряжением 24 V при помощи аккумуляторов или батарей из сухих элементов типа 1КС-У-3 (1,6 V, 3 А·час). Нормальная сила тока лампы УФО-4А составляет 0,35 А. Батарея, обеспечивающая номинальный режим горения лампы в течение 3 час, имеет размеры 80×180×150 мм и вес 1,5 кг вместе с футляром. Общий вид прибора с блоком питания из сухих элементов приведен на рис. 4.

Прибор имеет следующие габаритные размеры: длина 126 мм, высота (вместе с рукояткой) 182 мм, диаметр отражателя с оправкой 80 мм. Вес прибора вместе с проводом составляет 0,4 кг. Конструктивно прибор оформлен в виде корпуса, в котором заключены патрон с лампой, постоянное сопротивление и кнопочный выключатель.

Интенсивность ультрафиолетового облучения от прибора ПУФ-7

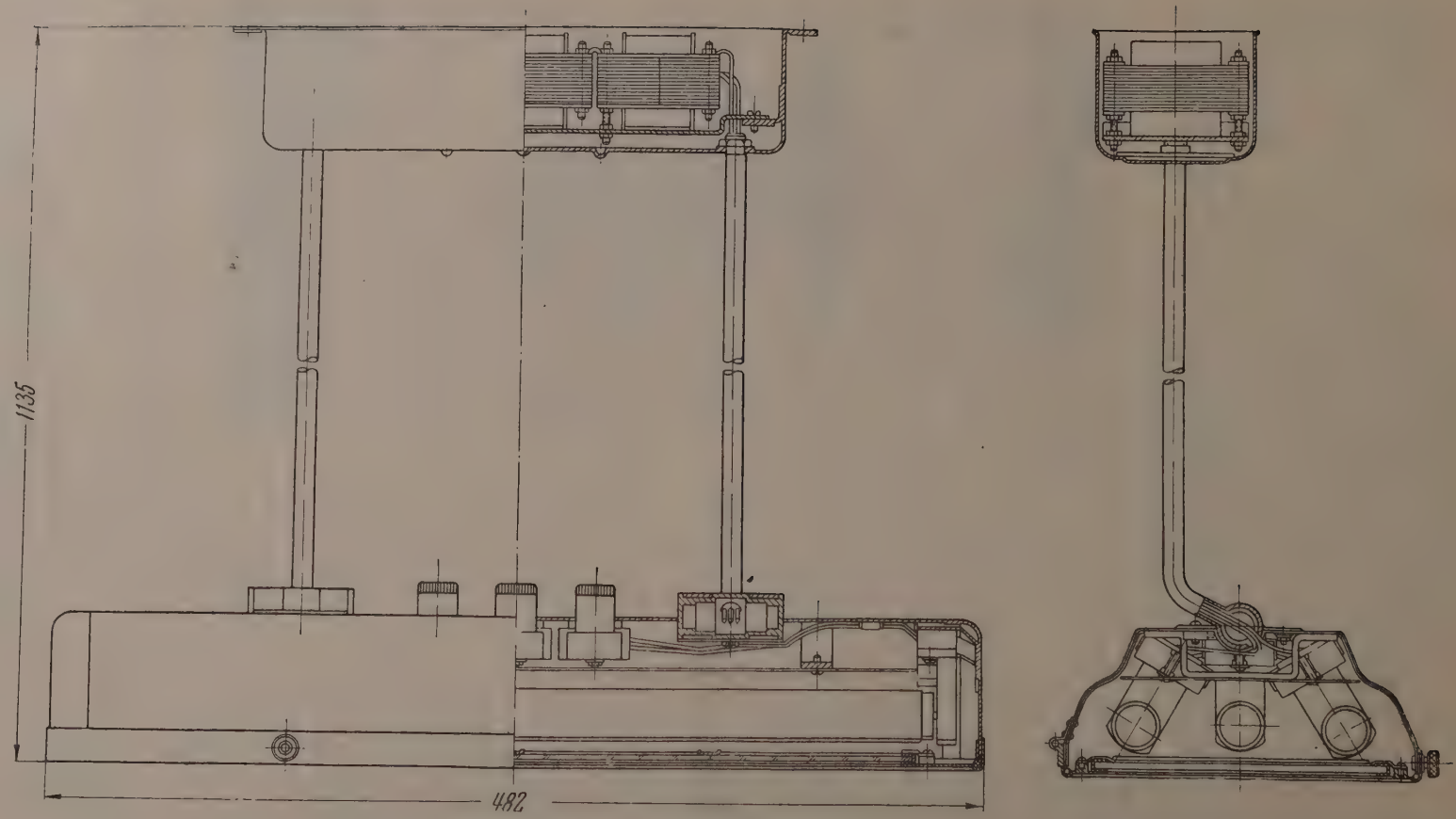


Рис. 3. Прибор ультрафиолетового облучения ПУФ-6 ВНИСИ подвесного типа с люминесцентными лампами

а расстоянии 30 см в осевом направлении составляет около 8 μW $см^{-2}$, то обеспечивает яркость свечения цинк-сульфидных светящихся составов до 10 asb. Опыт применения прибора в условиях работы экспедиций МГУ дал положительные результаты.

В заключение следует отметить то, что выпускаемые в настоящее время приборы для ультрафиолетового облучения не удовлетворяют еще всем предъявляемым к ним требованиям со стороны потребителей, работающих в различных областях люминесцентной техники, и надо всемерно содействовать дальнейшему развитию и усовершенствованию существующей ультрафиолетовой аппаратуры. Светящиеся краски и люминесцирующие материалы получат широкое распространение в промышленности, декоративной живописи, в кино и театре, а также в быту только тогда, когда будет организовано производство приборов для ультрафиолетового облучения, технически достаточно совершенных и недорогих, при массовом изготовлении.

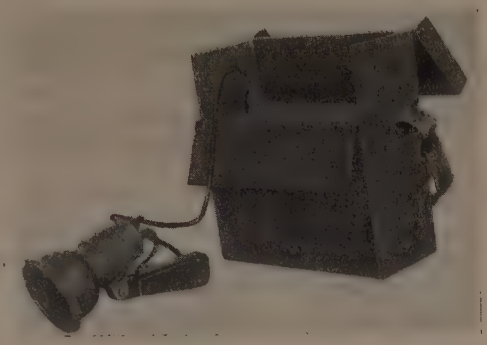


Рис. 4. Прибор ПУФ-7 ВНИСИ переносного типа с блоком питания

Всесоюзный светотехнический институт

Цитированная литература

1. Горбачев Н. В., Изв. АН СССР, Серия физич., т. 15, 846 (1951).
2. Сб. Самолетные световые приборы и электроустановочная аппаратура.— Изд. ЦБТИ МЭП, 1955.

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДУ В. Н. ГОРБАЧЕВА

Ф. И. Вергунас.— Как называется прибор и где его можно приобрести?

Н. В. Горбачев. — Прибор называется ПУФ-5. Выпускается небольшими сериями Всесоюзным светотехническим институтом Министерства электротехнической промышленности.

Такие же приборы выпускаются и подвесного типа для крепления на кронштейнах и на потолке. Они отличаются только размещением дросселей.

В. Л. Левшин.— Я думаю, что можно поддержать предложение Н. В. Горбачева о производстве данной аппаратуры.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

А. Л. ЯКУБОВИЧ

ПРИМЕНЕНИЕ СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫХ СЧЕТЧИКОВ В РАДИОМЕТРИЧЕСКОЙ АППАРАТУРЕ ДЛЯ ПОИСКОВ И РАЗВЕДКИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ РАДИОАКТИВНЫХ РУД

Среди большого числа полезных ископаемых, привлекших внимание человечества за последние 1,5—2 десятилетия, особое место принадлежит урану.

Геологические поиски и разведка урановых руд, предпринятые в огромных масштабах на территориях ряда стран, привели к открытию большого количества месторождений урана в различных частях света. Не рискуя впасть в преувеличение, можно утверждать, что успешное решение этой сложной задачи в столь короткие сроки было бы немыслимо без широкого привлечения методов разведочной радиометрии, основанных на измерении радиоактивных излучений урана и продуктов его распада. Для целей поисков и разведки месторождений радиоактивных руд в Советском Союзе за послевоенные годы была создана и широко освоена промышленностью разнообразная радиометрическая аппаратура. До последнего времени эта аппаратура базировалась преимущественно на ионизационном принципе исследования радиоактивных излучений с использованием в качестве приемников-анализаторов α-, β- и γ-излучений либо ионизационных камер, либо счетчиков заряженных частиц и γ-квантов.

Особенно массовое распространение в практике поисков получили γ-радиометры на газонаполненных счетчиках γ-квантов с самостоятельным разрядом (часто называемых счетчиками Гейгера — Мюллера). Следует, однако, подчеркнуть, что в силу ряда принципиальных недостатков, присущих указанным счетчикам, построенная на их базе γ-измерительная аппаратура не удовлетворяет все возрастающих требований практики поисков и разведки.

Главным из недостатков ионизационных счетчиков является их низкая эффективность регистрации* γ-излучения, не превышающая в среднем 1—1,5 % для γ-квантов в интересующем нас диапазоне энергий (до 3 MeV); наряду с этим счетчики обладают высокой, практически стопроцентной, эффективностью регистрации заряженных космических частиц, что влечет за собою повышение космического фона счетчиков. К недостаткам газонаполненных счетчиков с самостоятельным разрядом следует отнести также их низкую разрешающую способность, обусловленную большим мертвым временем счетчиков, и, наконец, ограниченные возможности применения счетчиков для оценки энергии воспринимаемых γ-квантов.

Сказанное объясняет наш особый интерес к сцинтилляционному принципу регистрации радиоактивных излучений, который после почти 20-летнего забвения был на новой технической основе возрожден в экспериментальной ядерной физике послевоенных лет.

Несмотря на скудный выбор имевшихся фосфо́ров и еще более ограниченный ассортимент необходимых фотоэлектронных умножителей, нам

* Под эффективностью счетчика имеется в виду отношение числа зарегистрированных счетчиком частиц ко всему их числу, падающему на воспринимающую поверхность счетчика.

далось уже в 1951 г. создать первый образец отечественной поисково-азведочной аппаратуры со сцинтилляционным счетчиком в виде нафта-иново-антраценового кристалла, любезно выращенного для нас Инсти-утом кристаллографии Академии наук, и фотоэлектронного умножителя ипа ФЭУ-19.

В процессе модернизации схемы и конструкции этой аппаратуры нами 1952 г. была создана лабораторная анализирующая сцинтилляционная становка типа ЛАУ-52, предназначенная для ускоренных количественных пределений радиоактивности порошковых проб путем анализа их α-, - и γ-излучений.

Конструктивно установка состоит из трех попеременно включаемых локов приемников-анализаторов α-, β- и γ-излучений, пульта управления размещенной в нем усилительно-регистрирующей схемой и блока ста-илизированного выпрямителя. В качестве приемника-анализатора γ-из-лучения в установке используется сцинтилляционный счетчик, предста-ляющий собой сочетание кристаллофосфо́ра NaJ-Tl, выращенного для ас в лаборатории Л. М. Шамовского, и фотоумножителя типа ФЭУ-19 ли типа С (конструкции Н. С. Хлебникова).

В блоке приемника-анализатора α-излучения используется сцинтил-яционный счетчик с цинк-сульфидным люминесцирующим экраном тол-щиной порядка 4—6 мг $см^{-2}$.

Для анализа проб по β-лучам оказалось целесообразным применить онизационные счетчики β-частиц с самостоятельным разрядом, которые, как известно, имеют почти стопроцентную эффективность регистрации β-частиц с энергией выше 200 keV; очень важно, что благодаря их низ-кой чувствительности к γ-лучам эти счетчики обладают невысоким фоном от сопровождающего γ-излучения.

Блок-схема установки включает линейный усилитель импульсов с ши-роким динамическим диапазоном, одноканальный амплитудный анализа-тор с регулируемым уровнем и шириной окна, декадную пересчетную схему с кратностью 1 : 100 и регистрирующее устройство, синхронизи-рованное с электрической системой отсчета времени наблюдений.

В настоящее время установка освоена промышленностью* с учетом спе-цифических для поисково-разведочной аппаратуры требований эксплуа-тации в условиях нестабильной питающей сети (с допустимыми колебания-ми на $\pm$20 % по напряжению и 5 % по частоте). Для иллюстрации экс-плуатационных возможностей установки позволю себе привести ее не-которые метрические характеристики.

1. Эффективность регистрации γ-излучения от радиевого источника достигает 70 %, т. е. почти на два порядка превышает эффективность регистрации этого излучения при помощи существующей γ-измерительной аппаратуры, построенной на газонаполненных счетчиках γ-квантов.

2. Минимальная концентрация равновесного урана в пробе навеской 100 г, с уверенностью измеряемая по γ-лучам при помощи установки, состав-ляет при 3-минутных наблюдениях $15 \cdot 10^{-5}$ % вместо концентраций в 2—$3 \cdot 10^{-2}$ %, измеряемых аппаратурой на газонаполненных счетчиках.

3. Благодаря высокой статистической точности наблюдений удается существенно сократить время, необходимое на каждый замер; так, напри-мер, при радиометрических определениях на установке по γ-лучам руд с содержаниями урана в сотые доли процента, т. е. с содержаниями, кото-рые уже могут быть замерены существующей ионизационной γ-измери-тельной аппаратурой, требуется в 100 раз меньше времени для достижения той же точности измерений.

4. Путем комплексных измерений по β- и γ-лучам на установке возмо-жен анализ урановых руд с нарушением радиоактивным равновесием

---

* Промышленный тип установки —«ЛАС».

в них между ураном и радием (для руд с концентрацией урана от нескольких десятитысячных долей процента).

5. Используя различие в спектре γ-излучения продуктов распада уранового и ториевого рядов, установкой можно производить раздельные определения урана и тория в смешанных пробах. Эти определения основаны на анализе амплитудного распределения импульсов на выходе сцинтилляционного счетчика γ-квантов и возможны для проб с концентрациями от $5—7 \cdot 10^{-3}$ % урана или, соответственно, тория, без предварительной химической подготовки пробы. При этом длительность анализа порошковой пробы навеской в 100 г не превышает 10—15 мин.

6. При измерениях по α-излучению при помощью установки обеспечивается эффективность регистрации, близкая к 100 %.

7. Для определения энергии α-частиц путем измерения длины их пробега в воздухе в α-блоке предусмотрена возможность плавного изменения расстояния между излучающей поверхностью исследуемого препарата и люминесцирующим экраном в пределах от 1 до 110 мм.

Указанные метрические характеристики установки ЛАУ-52, полученные в процессе первых исследований установки, конечно, не исчерпывают всех ее методических возможностей, однако они достаточно убедительно продемонстрировали необходимость более широкого применения сцинтилляционного принципа регистрации радиоактивных излучений, в особенности γ-излучения, в поисково-разведочной аппаратуре.

В 1953 г. на базе сцинтилляционных счетчиков γ-квантов нами была разработана высокочувствительная и быстродействующая аппаратура с автоматической регистрацией ее показаний, предназначенная для поисков месторождений урановых руд с самолета.

Поиски месторождений урана с самолета, основанные на непрерывной регистрации γ-поля над земной поверхностью на рабочей высоте полета, имеют ряд специфических особенностей, связанных с измерениями малых интенсивностей γ-излучения на большом удалении от излучающих пород и в быстром движении. Применяемая для этой цели аэро-γ-измерительная аппаратура на газонаполненных счетчиках γ-квантов, обладая сравнительно низкой чувствительностью (и часто сравнимым с измеряемой радиацией космическим фоном), лимитирует возможности точной регистрации небольших изменений γ-поля по маршруту при тех малых экспозициях измерений, которые характерны для метода воздушных поисков. При построении аэро-γ-измерительной аппаратуры на базе сцинтилляционных счетчиков, помимо общих требований, которые предъявляются к фосфо́рам-сцинтилляторам, прибавляется еще требование в смысле обеспечения большого воспринимающего объема приемника γ-излучения.

В то время мы располагали ограниченными возможностями в выборе подходящих по всем параметрам фосфо́ров и потому остановили свой выбор на кристаллах NaJ-Tl сравнительно небольших размеров, которые пришлось мозаично устанавливать по нескольку штук на общем светопроводе. Светопровод представляет собой усеченный конус из оптического плексигласа; на большом основании конуса устанавливается 7 цилиндрических кристаллов NaJ-Tl с диаметром каждого 40 и высотой 50 мм (кристаллы выращены в лаборатории Л. М. Шамовского); малое основание обращено к фотокатоду умножителя типа Б (разработки Н. С. Хлебникова). Блок приемника-анализатора γ-излучения описываемого аэро-γ-радиометра содержит три подобных сцинтилляционных счетчика, включенных параллельно. Импульсы, разновременно возникающие в каждом из сцинтилляционных счетчиков, усиливаются линейным усилителем, и среднее число их в единицу времени, характеризующее общую измеряемую γ-активность, непрерывно регистрируется блоком автоматической регистрации первого поискового канала прибора.

Одновременно с этим регистратор второго, так называемого разделительного, канала прибора производит запись в полете жесткой компо-

енты измеряемого γ-поля, обусловленной в основном γ-излучением продуктов распада тория. Величина этой составляющей определяется средней частотой импульсов на выходе амплитудного дискриминатора, имеющего высокий уровень дискриминации. Отношение показаний первого и второго каналов характеризует спектральный состав измеряемого в воздухе γ-поля и указывает на природу активности излучающего участка.

Аппаратура в настоящее время освоена заводом «Геологоразведка» и выпускается в виде 4-канальной аэрогеофизической станции типа АСГ-38; по остальным двум каналам этой станции измеряются соответственно приращение полного вектора магнитного поля земли и абсолютная высота полета самолета.

Несколько слов о метрических данных и эксплуатационных возможностях сцинтилляционного аэро-γ-радиометра — анализатора типа АСГ-38.

1. По своей общей чувствительности аппаратура превосходит в 2,5 раза последние образцы аэро-γ-поисковой аппаратуры, построенной на 72 газонаполненных счетчиках γ-квантов; при скорости счета в 3600 имп $сек^{-1}$ на 1 μ час прибор имеет порог уверенного отсчета 0,25 μчас для постоянной времени интегрирующего контура в схеме измерителя скорости счета в 1,8 сек.

2. Благодаря достигнутой в приборе высокой эффективности регистрации γ-излучения от естественных радиоактивных элементов резко изменяется соотношение между космическим фоном прибора и измеряемой радиацией в пользу последней, что существенно повышает точность регистрации γ-поля в воздухе.

3. При аномальном превышении γ-активности излучающего участка всего лишь на 2—3 μ час может быть оценен спектральный состав воспринимаемого γ-излучения, что облегчает дифференцирование этих участков по природе активности. При этом следует особо подчеркнуть, что речь идет вовсе не о разделении с воздуха месторождений урана от месторождений тория, а в первую очередь преследуется цель отбраковки большого числа выявляемых с воздуха, но не имеющих никакой практической ценности излучающих участков, аномальная γ-активность которых обусловлена повышенной концентрацией в них рассеянных ториевых минералов.

Высокая чувствительность и малый остаточный фон прибора в сочетании с достигнутой в приборе направленной избирательностью приемника γ-излучения позволяют повысить эффективность воздушных поисков урановых руд.

Не буду останавливаться на разработанных нами других типах сцинтилляционной поисково-разведочной аппаратуры: таких, как компактный самозаписывающий полевой γ-радиометр для поисков в непрерывном движении, или полевой сцинтилляционный анализатор для первичного анализа радиоактивности пород, тем более, что принципиально они не отличаются от рассмотренной аппаратуры.

Особенно важным качеством сцинтилляционной γ-поисковой аппаратуры является ее благоприятная спектральная характеристика, которая выражает собой зависимость эффективности от энергии воспринимаемых γ-квантов.

Дело в том, что поисковые радиометры на газонаполненных счетчиках γ-квантов воспринимают в основном лишь жесткое γ-излучение продуктов распада радия и практически не реагируют на мягкое γ-излучение продуктов распада урана. Поэтому при работе с подобными приборами могут быть пропущены весьма интересные рудопроявления урана, если радиоактивное равновесие в них сдвинуто в сторону недостатка радия. Повышенная же чувствительность сцинтилляционных счетчиков γ-квантов именно к мало энергичным γ-квантам позволяет с успехом применять эту аппаратуру для поисков неравновесных руд, а также для выявления урановых месторождений по их ореолам рассеяния.

Мы не ставили перед собою непосильной задачи в столь ограниченное время дать более или менее полное представление о работах, проводимых нами в области использования сцинтилляционного принципа регистрации радиоактивных излучений для целей разведочной радиометрии. Нам представляется, однако, что сказанного достаточно для того, чтобы оценить, насколько применение этого принципа позволяет повысить эффективность радиометрической аппаратуры и расширить возможности разведочной геофизики.

С целью создания предпосылок для еще более широкого использования сцинтилляционных счетчиков радиоактивных излучений в разведывательной геофизике мы хотели бы привлечь внимание ученых, занимающихся сложной проблемой сцинтилляторов, к следующим важным для нас вопросам:

1) нам необходимы фосфо́ры типа активированных щелочно-галоидных кристаллов с хорошим световым выходом, большим объемом и высокими спектроскопическими качествами;

2) весьма важным для нас требованием к фосфо́рам является минимальное температурное тушение люминесценции в них;

3) в сложных условиях полевой эксплуатации аппаратуры нам удобнее иметь фосфо́ры, не боящиеся соприкосновения с окружающим воздухом;

4) для создания компактной и удобной в эксплуатации радиометрической аппаратуры необходимы фосфо́ры с такой эффективностью и спектром высвечивания, чтобы их можно было использовать в сочетании с газонаполненными счетчиками световых фотонов;

5) нам нужны высокоэффективные жидкие и пластические сцинтилляторы, на базе которых можно было бы создать надежную в эксплуатации аэро-γ-поисковую аппаратуру с большим воспринимающим объемом приемника γ-излучения;

6) для более широкого использования методов α-спектроскопии необходимы удобные в эксплуатации и высокоэффективные фосфо́ры, которые обладали бы линейной зависимостью между световым выходом и поглощенной энергией для α-частиц с энергией от 0,5 MeV.

Решение указанных вопросов будет несомненно способствовать еще более широкому применению сцинтилляционной радиометрической аппаратуры и радиометрических геофизических методов, как для поисков месторождений радиоактивных руд, так и для поисков и разведки многих других полезных ископаемых.

Всесоюзный институт
минерального сырья

ПОПРАВКА

Сноски на стр. 528 и 553 необходимо читать: «Подробная статья опубликована в Сб. «Материалы V Совещания по люминесценции», Тарту, 1957».

Материалы V Совещания по люминесценции

(Кристаллофосфоры)

(г. Тарту, 25—30 июня 1956 г.)

(Продолжение, см. № 4 за 1957 г.)

PRINTED IN U. S. S. R.